

ÜBER REAKTIONEN DES SILYLKALIUMS
UND GERMYLKALIUMS
MIT MONOHALOGENIDEN
VON HAUPTGRUPPENELEMENTEN

Ernst Mühlhofer
1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER REAKTIONEN DES SILYLKALIUMS UND GERMYLKALIUMS
MIT MONOHALOGENIDEN VON HAUPTGRUPPENELEMENTEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

von

Ernst Mühlhofer

aus

Burghausen/Obb.

1967



Berichterstatter: 1. Univ.-Doz. Dr. E. Amberger

2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c.mult. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung:

20. DEZ. 1967

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1964 bis März 1967 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Univ.-Doz. Dr. E. Amberger durchgeführt.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c.mult. E. Wiberg,
möchte ich für seine Unterstützung und großzügige Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Univ.-Doz. Dr. E. Amberger,
bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Sein großes Interesse und seine wertvollen Ratschläge waren für das Gelingen dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2 BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE	
2.1 <u>Umsetzung von Silylkalium mit Monohalogeniden</u> <u>der 4.Hauptgruppe</u>	3
2.1.1 <u>Darstellung von Silylkalium</u>	3
2.1.1.1 Einführung	3
2.1.2 <u>Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylchlor =</u> <u>silan</u>	5
2.1.2.1 Reaktion einer kleinen Menge Silylkalium mit einem leichten Unterschuß an Trimethylchlorsilan .	5
2.1.2.2 Deutung der Monosilanentwicklung	6
2.1.2.3 Mechanismus der Monosilanentwicklung	7
2.1.2.4 Reaktion einer großen Menge Silylkalium mit einem Unterschuß an Trimethylchlorsilan	8
2.1.2.5 Deutung der Ergebnisse	8
2.1.2.6 Synthese von 1,1,1-Trimethyldisilan	10
2.1.2.7 Verbesserte Darstellung von 1,1,1-Trimethyldisilan	12
2.1.2.8 Eigenschaften von 1,1,1-Trimethyldisilan	13
2.1.3 <u>Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylbrom =</u> <u>german</u>	14
2.1.3.1 Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylbromgerman in Monoglym	14
2.1.3.2 Deutung der Ergebnisse	14
2.1.3.3 Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylbromgerman in Diglym	14
2.1.3.4 Deutung der Ergebnisse	15
2.1.3.5 Eigenschaften von Silyltrimethylgerman	17
2.1.4 <u>Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylchlor =</u> <u>stannan und Trimethylbromstannan</u>	17
2.1.4.1 Darstellung einer geringen Menge von Silyltri = methyilstannan	17
2.1.4.2 Weitere Darstellungsversuche von Silyltrimethyl = stannan	18

2.1.4.3	Reaktion von Silylkalium mit einem Überschuß an Trimethylchlorstannan	19
2.1.4.4	Eigenschaften von Tris-trimethylstannyl-silan und Tetrakis-trimethylstannyl-silan	19
2.1.5	<u>Reaktion von Silylkalium mit Trimethylbromplumban</u>	20
2.1.5.1	Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylbrom = plumban	20
2.1.5.2	Deutung der Ergebnisse	21
2.1.6	<u>Vergleichende Betrachtung der Ummetallierungs = tendenz von Monosilyl-trimethyl-verbindungen der 4.Hauptgruppe</u>	21
2.2	<u>Reaktion von Silylkalium mit 1-Brompentaboran(9)</u>	24
2.2.1	<u>Einführung</u>	24
2.2.2	<u>Umsetzung von Silylkalium mit 1-Brompentaboran(9)</u>	25
2.2.3	<u>Deutung der Ergebnisse</u>	26
2.3	<u>Reaktion des Silylkaliums mit Trimethylamin- chloralan</u>	29
2.3.1	<u>Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylamin- chloralan</u>	29
2.4	<u>Reaktion des Silylkaliums mit Dimethylchlorarsan</u>	30
2.4.1	<u>Umsetzungen des Silylkaliums mit Dimethylchlor = arsan bei Zimmertemperatur und bei -50°</u>	30
2.4.2	<u>Deutung der Ergebnisse</u>	31
2.5	<u>Reaktion von Germylkalium mit Trimethylchlorsilan</u>	33
2.5.1	<u>Darstellung von Alkaligermyl</u>	33
2.5.1.1	<u>Einführung</u>	33
2.5.1.2	Umsetzungen von Kalium und K-Na-Legierung in Monoglym	33
2.5.1.3	Deutung der Ergebnisse	34
2.5.2	<u>Reaktionen des Germylkaliums mit Trimethylchlor = silan</u>	36
2.5.2.1	Umsetzung von Germylkalium mit einem Überschuß an Trimethylchlorsilan in Monoglym	36
2.5.2.2	Deutung der Ergebnisse	37
2.5.2.3	Umsetzung von Germylkalium mit Trimethylchlor = silan in Diglym und Isolierung des Kupplungs = produktes	37

	Seite
2.5.2.4 Eigenschaften von Germyltrimethylsilan	38
2.6 <u>Reaktion von Germylkalium mit 1-Brompentaboran(9)</u>	38
2.6.1 <u>Deutung der Ergebnisse</u>	39
2.7 <u>IR-spektroskopische Daten der neuen Silyl- und Germylverbindungen</u>	42
3 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	
3.1 <u>Allgemeines</u>	43
3.1.1 <u>Apparatur</u>	43
3.1.2 <u>Reine Lösungsmittel</u>	43
3.1.3 <u>Reiner Stickstoff als Schutzgas</u>	43
3.1.4 <u>Kühlbäder</u>	45
3.1.5 <u>Ausgangsverbindungen</u>	45
3.1.6 <u>Analysenmethoden</u>	48
<u>Versuche 1 - 27</u>	50
<u>Versuch 1</u> Darstellung von Silylkalium in Monoglym.	50
<u>Versuch 2</u> Umsetzung von Silylkalium mit Methyl = jodid	52
<u>Versuch 3</u> Umsetzung einer kleinen Menge Silyl = kalium mit einem Unterschuß an Tri = methylchlorsilan	53
<u>Versuch 4</u> Umsetzung einer großen Menge Silylkalium mit einem Unterschuß an Trimethylchlor = silan	55
<u>Versuch 5</u> Umsetzung von Silylkalium mit Trimethyl = chlorsilan in Dimethyläther	57
<u>Versuch 6</u> Darstellung von 1,1,1-Trimethyldisilan .	59
<u>Versuch 7</u> Verbesserte Darstellung von 1,1,1-Tri = methyldisilan	62
<u>Versuch 8</u> Umsetzungsversuch von Silylkalium mit Trimethylchlorsilan ohne Lösungsmittel .	65
<u>Versuch 9</u> Umsetzung von Silylkalium mit Trimethyl = bromgerman in Monoglym	66
<u>Versuch 10</u> Darstellung von Silyltrimethylgerman ...	67

<u>Versuche 11-14</u>	Umsetzungen von Silylkalium mit einem Überschuß an Trimethylhalogenstannan.....	69
<u>Versuch 15</u>	Umsetzung von Silylkalium mit einem Unterschluß an Trimethylchlorstannan	73
<u>Versuch 16</u>	Umsetzung von Silylkalium mit Trimethyl= bromplumban	74
<u>Versuch 17</u>	Umsetzung von Silylkalium mit 1-Brom= pentaboran(9)	75
<u>Versuche 18-19</u>	Umsetzungen von Silylkalium mit Trimethyl= amin-chloralan	77
<u>Versuche 20-21</u>	Umsetzungen von Silylkalium mit Dimethyl= chlorarsan	79
<u>Versuche 22-23</u>	Darstellung von Germylkalium in Monoglym .	81
<u>Versuche 24-26</u>	Umsetzungen von Germylkalium mit Tri= methylchlorasilan	84
<u>Versuch 27</u>	Umsetzung von Germylkalium mit 1-Brom = pentaboran(9).....	89
4	ZUSAMMENFASSUNG	91
4.1	<u>Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylmono = halogenverbindungen der 4.Hauptgruppe</u>	91
4.2	<u>Reaktion des Silylkaliums mit 1-Brompentaboran(9)</u>	91
4.3	<u>Reaktion des Silylkaliums mit Chloralan</u>	92
4.4	<u>Reaktion des Silylkaliums mit Chlorarsan</u>	92
4.5	<u>Reaktion von Monogerman mit Kalium (K-Na-Le = gierung) in höheren Äthern</u>	92
4.6	<u>Reaktionen des Germylkaliums</u>	93
5	LITERATURVERZEICHNIS	95

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Im Jahre 1855 setzte A. WURTZ (1) Alkyljodide mit Natrium um und erzielte dabei die Kupplung beider Alkylreste :



Die Kupplung verläuft im ersten Schritt über den Austausch eines Halogenids durch Natrium. Dieses Natriumalkyl substituiert nun nucleophil das Jod des zweiten Alkyljodids unter Bildung einer Kohlenstoff - Kohlenstoffbindung. In der organischen Chemie spielen heute solche nucleophilen Substitutionen von Halogenen durch Carbanionen für Synthesezwecke („WURTZsche Synthese“) eine bedeutende Rolle.

C. A. KRAUS und L. S. FORSTER (2) konnten nun zeigen, daß solche Reaktionen keineswegs nur an das Carbanion gebunden sind, sondern daß auch ein organisch persubstituiertes Germylanion GeR_3^- zur nucleophilen Substitution eines Halogens geeignet ist.

H. GILMAN und G. D. LICHTENWALDER (3) führten derartige Reaktionen mit Hilfe von organisch persubstituierten Silylanionen SiR_3^- durch. Die anorganische Chemie benutzte vielfach solche „anorganischen WURTZschen Synthesen“. Sie beschränkten sich jedoch bis auf wenige Ausnahmen auf die oben genannten persubstituierten Anionen SiR_3^- und GeR_3^- .

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Kupplungsreaktionen mit den hydridischen Anionen SiH_3^- und GeH_3^- durchzuführen. SiH_3K wurde erstmals von M.A. RING und D. M. RITTER (4) in nicht solvolysierenden Lösungsmitteln dargestellt. Die von den Autoren angegebene Methode eignete sich jedoch für Synthesezwecke nur sehr bedingt, da sie sehr viel Zeit in Anspruch nahm und zudem nur geringe Mengen an SiH_3K lieferte. Deshalb mußte zunächst ein Weg gefunden werden, diese Verbindung schnell und in ausreichender Menge darzustellen, um sie zu Umsetzungen verwenden zu können. Da Alkaligermyle MGeH_3 zu Beginn dieser Arbeit nur

in flüssigem Ammoniak ^{x)} dargestellt wurden, mußte versucht werden, Germylkalium ähnlich der entsprechenden Silylverbindungen in den nichtsolvolysierenden Äthern Monoglym und Diglym darzustellen. Dabei taucht die Frage auf, ob Monogerman in diesen Äthern ebenso reagiert wie Monosilan.

^{x)} MGeH_3 kann nur schwer vom NH_3 befreit werden. Letzteres stört die anschließende Kupplungsreaktion durch Ammonolyse anorganischer Halogenverbindungen.

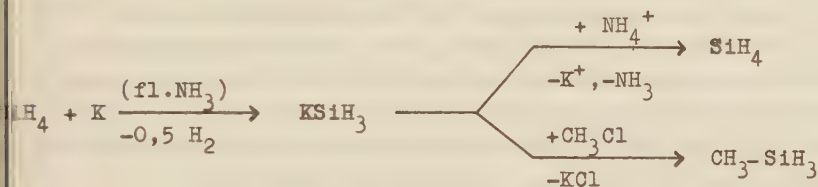
2. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

Umsetzungen von Silylkalium mit Monohalogeniden der 4. Hauptgruppe.

Darstellung von Silylkalium

Einführung

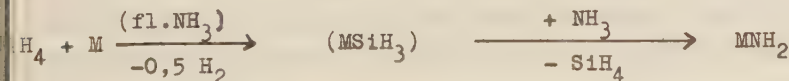
Im Jahre 1937 stellten erstmals S. ISENBERG und W. C. JOHNSON (5) Silylkalium durch Einleiten von gasförmigem Monosilan in eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak dar. Die dabei erhaltene Lösung von Silylkalium in flüssigem Ammoniak lieferte bei der Umsetzung mit nicht ammonolysierendem Methylchlorid Methylsilan und mit einem Ammoniumsalz Monosilan :



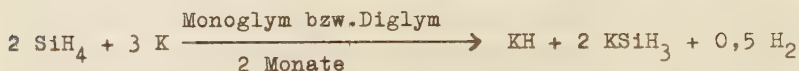
Der Versuch, durch Abdampfen des Ammoniaks reines Silylkalium zu erhalten, scheiterte, da Ammonolyse eintrat :



Mit weniger elektropositiven Alkalimetallen (Na, Li) konnte zwar in flüssigem Ammoniak mit Monosilan Reaktion unter Wasserstoffentwicklung festgestellt werden, bei der Zugabe von Alkylhalogeniden wurden jedoch keine Alkylsilane gebildet. So fanden J. EMELEUS und K. M. MACKAY (6) bei der Umsetzung von Natrium mit Monosilan in flüssigem Ammoniak und H. D. BOETERS (7), bei der Umsetzung von Lithium mit Monosilan im gleichen Lösungsmittel, daß die primär entstandenen Alkalimetallsilyle sofort ammonolysiert werden :



Im Jahre 1961 gelang es M. A. RING und D. M. RITTER (4) durch Verwendung der nicht solvolysierenden höheren Äther Monoglym (Äthylenglycoldimethylether) und Diglym (Diäthylenglycoldimethyläther), in denen sich etwas Kalium mit blauer Farbe löst (8), innerhalb vieler Wochen einige m Mol Silylkalium herzustellen. Als Nebenreaktion tritt dabei immer die Bildung wechselnder Mengen an Kaliumhydrid in Erscheinung, meist nach :



Bei Verwendung von Na-K-Legierung konnten etwas kürzere Reaktionszeiten erzielt werden. Auch aus Disilan und Kalium kann Silylkalium erhalten werden. Dabei wird nicht nur einfach die Si-Si-Bindung gespalten, sondern die Reaktion verläuft komplizierter. Als flüchtige Reaktionsprodukte wurden nämlich auch Monosilan und Wasserstoff erhalten.

Zur Durchführung zahlreicher Umsetzungsversuche von Silylkalium mit Monohalogeniden von Hauptgruppenelementen waren für präparative Zwecke ausreichende Mengen an KSiH_3 nötig. Erstes Ziel der Arbeit war deshalb, eine Synthesemethode in einem für Umsetzungen geeigneten Gefäß zu finden, die zur raschen und sicheren Gewinnung von Silylkalium führt. R. M. KULA (9) begann mit der präparativen Darstellung von 5 m Mol Silylkalium aus Kalium und Monosilan und entwickelte dazu das in Abb. 5 wiedergegebene Reaktionsgefäß. Erst die Verwendung von Na-K-Legierung an Stelle des reaktionsträgeren Kaliums führte jedoch zu präparativ brauchbaren Mengen an KSiH_3 in kürzerer Zeit.

2.1.1.2 Umsetzungen von Monosilan mit Na-K-Legierung

Ziemlich rasch läßt sich Silylkalium erhalten, wenn man ein Gefäß benutzt, wie es in Versuch 1 oder in einem anderen,

wie es in Versuch 6 beschrieben ist, und wenn man die unten und die im Versuchsteil beschriebenen Bedingungen exakt einhält. Die wichtigste Bedingung für eine Umsetzung ist peinliches Fernhalten von Wasser und Sauerstoff. Über Benzophenonnatrium getrocknetes und von Sauerstoffspuren befreites Monoglym oder Diglym (20-50 ml) und 8 bis 30 m Mol Monosilan wurden auf überschüssige Na-K-Legierung (etwa 35 m Mol Kalium) kondensiert. Das Gefäß, dessen Zuleitungen bis auf die Zerschlagventile abgeschmolzen waren, wurde nach dem Auftauen auf Außentemperatur sich selbst überlassen. Am Anfang der Reaktion herrscht in den Gefäßen ein Silandruck von etwa 1,5 Atmosphären. Die während der Reaktion farblose und unmittelbar an den Na-K-Kugeln blaue Lösung färbt sich zum Schluß der Reaktion oft gelb bis grünlich. Die schwach grüne Farbe entsteht als Mischung aus Gelb und Blau. Das Blau rührt dabei vom gelösten, überschüssigen Kalium in den Lösungsmitteln her. Nach 14-tägigem Stehen haben sich meistens 30 m Mol Monosilan in Monoglym zu Silylkalium umgesetzt. Die entsprechende Umsetzung in Diglym verläuft innerhalb 8 Tagen. Die Umsetzungen sind dabei stets quantitativ. Nähere Einzelheiten sind in den Versuchen 1, 4 und 6 nachzulesen.

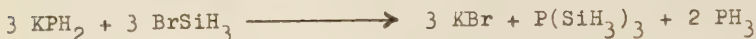
2.1.2 Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylchlorsilan

2.1.2.1 Reaktion einer kleinen Menge Silylkalium mit einem leichten Unterschuß an Trimethylchlorsilan

Zu einer Lösung von 5,2 m Mol Silylkalium in 15 ml Diglym wurden 5 m Mol Trimethylchlorsilan kondensiert und bei -40° 30 Minuten lang zur Reaktion gebracht (Versuch 3). An flüchtigen Produkten wurden 0,9 m Mol Monosilan und ein Gemisch verschiedener Substanzen mit Si-H-Bindungen erhalten, das wegen seiner geringen Menge jedoch nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Die relativ beträchtliche Monosilanentwicklung deutet auf eine nach der Kupplung eintretende Folgereaktion hin.

2.1.2.2 Deutung der Monosilanentwicklung.

E. AMBERGER und H. D. BOPTERS (7, 10) setzten KPH_2 mit SiH_3Br um und erhielten dabei nicht Silylphosphan, sondern Trisilylphosphan und gleichzeitig Phosphan :



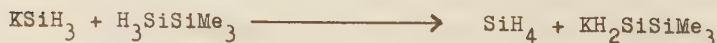
Das bedeutet, daß ein intermediär gebildetes Silylphosphan durch unumgesetztes Kaliumdihydrogenphosphid vollständig in das $(\text{PHSiH}_3)_3^-$ - Jon übergeführt wird, da das gleichzeitig entstehende Phosphan laufend aus der Lösung entweicht. Dabei acidifiziert das Siliciumatom im Silylphosphan höchstwahrscheinlich sogar die P-H-Bindung.

Es handelt sich hierbei um eine Säure-Base-Reaktion, bei der sich H_3SiPH^- basischer als PH_2^- erweist. Das entstandene H_3SiPH^- reagiert nun weiter zum Disilylphosphan. Dieses geht wiederum eine weitere Ummetallierung mit noch unumgesetzten KPH_2 ein :



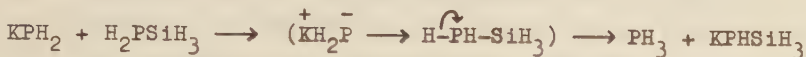
Das $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{P}^-$ schließlich reagiert mit BrSiH_3 zum Endprodukt Trisilylphosphan.

Bei der vorher beschriebenen Reaktion von KSiH_3 mit Me_3SiCl in Diglym liegen die Verhältnisse etwas anders. Das Trimethylchlorsilan wurde im leichten Unterschuß zum Silylkalium hinzugegeben. Eine sicher eingetretene Kupplung unter Bildung des Monosubstitutionsproduktes und Nebenreaktionen verlaufen gegenüber der Ummetallierung schneller, so daß nur teilweise eine Säure-Base-Reaktion folgender Art eintritt :



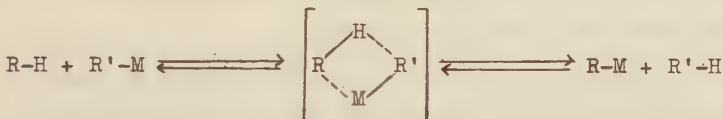
2.1.2.3 Mechanismus der Monosilanentwicklung

Für die Phosphanentwicklung bei der Reaktion zwischen $KPH_2 + BrSiH_3$ geben E. AMBERGER und H. D. BOETERS (10, 7) folgenden Mechanismus :



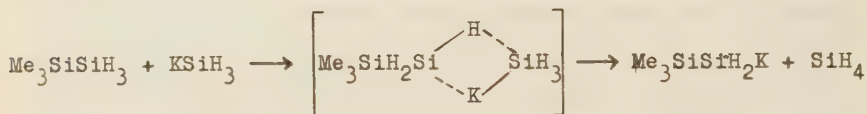
Sie nehmen eine Protonenreaktion an, da sie unterhalb -100° (bei dieser Temperatur erfolgte die Umsetzung) infolge der geringen sterischen Hinderung am schnellsten ablaufen sollte.

G. WITTIG (11) veröffentlichte eine Arbeit über Um = metallierungsreaktionen in der organischen Chemie. Er diskutiert einen Vierzentrenmechanismus :



Für eine Ummetallierung ist ein Aciditätsgefälle zwischen dem metallorganischen Reagens und dem zu metallierenden Substrat Voraussetzung. Der Aciditätsunterschied zwischen beiden „ Säuren “ bestimmt die Lage des sich einstellenden Gleichgewichts. G. WITTIG (11) stellte fest, daß die Geschwindigkeit der zum Gleichgewicht hinstrebenden Reaktionen mit der Komplexbildungstendenz des Kations symbar geht. Daher wird z.B. Trityllithium schneller als Tritylnatrium in Piperidin entfärbt und Tritylnatrium schneller als Tritylkalium in fl. Ammoniak. Dies läßt sich mit dem Vierzentrenmechanismus gut erklären. Es konnte außerdem festgestellt werden, daß bei Ummetallierungsreaktionen die Konfiguration am Kohlenstoff erhalten bleibt. Eine S_N2 -Reaktion kann somit ausgeschlossen werden, und es gilt als bewiesen, daß der Angriff der Metallierungsreagenzien von der Vorderseite der C-H-Gruppierung erfolgt und das Tetraeder des Kohlenstoffs während der Umsetzung erhalten bleibt.

L. H. SOMMER, P. G. RODEWALD und G. A. PARKER (12, 13) führten Untersuchungen an asymmetrischen Siliciumatomen durch. Sie diskutierten ebenfalls einen Vierzentrenmechanismus unter Strukturerhaltung. Da am Siliciumatom energetisch günstige d-Orbitale zur Verfügung stehen, ist der Übergangszustand eines Vierzentrenmechanismus noch leichter wie beim Kohlenstoff zu erreichen. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß beim höheren Homologen des Kohlenstoffs, dem Silicium, der gleiche Mechanismus der Ummetallierung abläuft :



2.1.2.4 Reaktion einer großen Menge Silylkalium mit einem Unterschuß an Trimethylchlorsilan

27,5 m Mol Trimethylchlorsilan und 10 ml Diglym wurden nacheinander auf 8,0 m Mol, 14,0 m Mol und 15,0 m Mol festes Silylkalium kondensiert und jeweils 15 Minuten lang bei Zimmertemperatur mit jeder Portion SiH_3K zur Reaktion gebracht (Versuch 4). Unter Schäumen trat jeweils lebhafte Umsetzung ein. Im letzten Gefäß herrschte ein beträchtlicher Überschuß an KSiH_3 , um alles Me_3SiCl abreagieren zu lassen. Dadurch sollte die Isolierung des eventuell entstehenden Kupplungsproduktes $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$ erleichtert werden.

Die Auftrennung der Reaktionsprodukte ergab 9,6 m Mol Monosilan; 3,9 m Mol Trimethylsilan und eine schwerflüchtige Fraktion, die aus Diglym und mindestens noch einer Substanz mit einer Si-H-Bindung bestand. Dieses Gemisch war mit Hilfe der HV-Technik jedoch nicht aufzutrennen.

2.1.2.5 Deutung der Ergebnisse

Die Monosilanentwicklung von 9,6 m Mol ist auf die bereits vorher unter 2.1.2.2 und 2.1.2.3 ausführlich beschriebene und theoretisch gedeutete Ummetallierungsreaktion zurückzuführen.

Die von Diglym nicht abzutrennenden Substanzen sind höchst =
wahrscheinlich Folgeprodukte dieser Ummetallierung.

Die Entstehung von 3,9 m Mol Trimethylsilan dagegen ist
auf eine Folgereaktion ganz anderer Art zurückzuführen : die
donorinduzierte Si-Si-Spaltung. Das anfangs gebildete Kupp =
lungsprodukt spaltete unter der katalytischen Wirkung der
chloridhaltigen Lösung Silen SiH_2 ab; letzteres polymerisiert
zu Polysilan(2) $(\text{SiH}_2)_x$:



Auch das im Überschuß vorhandene Silylkalium könnte als Donor
($:\text{SiH}_3^-$) eine derartige katalytische Wirkung ausgeübt haben.

Derartige donorkatalysierte Silenabsaltungen kommen in
der Siliciumchemie häufig vor. So setzten M. A. RING, L. P. FREEMAN
und A. P. Fox (14) Kaliumhydrid mit einem Überschuß an Disilan
in Monoglym um. Dabei wurde alles Disilan im Verhältnis 1 : 1
in Monosilan umgewandelt :

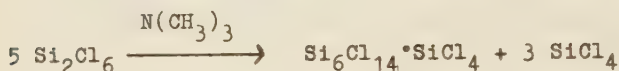


Der feste Rückstand wurde nach Abzug des Lösungsmittels mit HCl
versetzt. Monosilan, Disilan und Trisilan wurden in wechselnden
Zusammensetzungen gefunden. J. A. MORRISON und M. A. RING (15)
konnten zeigen, daß auch Lithiumhydrid und Lithiumchlorid aus
Disilan Silen abspalten.

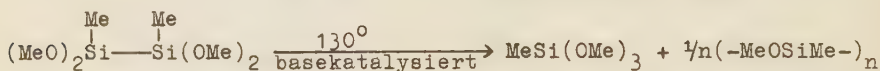
R. C. KENNEDY, L. P. FREEMAN, A. P. FOX und M. A. RING (16)
zeigten, daß Kaliumbromid im festen Zustand wegen seiner Unlös =
lichkeit in Monoglym und Diglym nicht reagiert. Entsteht es
aber bei Kupplungsreaktionen in situ, so kann es durchaus mit
Disilan reagieren. Die Autoren setzten Silylkalium mit Brom =
silan um und entdeckten, daß die Ausbeute an Disilan wesent =
lich von der Verweilzeit der entstandenen Produkte im Reaktions=

gefäß abhängt. Bei einer Reaktionszeit von 5 Minuten konnte noch eine 20proz. Ausbeute an Disilan erzielt werden, während nach einer Stunde nur noch Spuren an Disilan gewonnen wurden.

A. KACZMARCZYK und G. URRY (17, 18) beschrieben die basekatalysierte Reaktion von Trimethylamin mit Hexachloro = disilan :



W. H. ATWELL und D. R. WYENBERG (19) veröffentlichten die basekatalysierte Silenabspaltung eines organisch substituier = ten Disilans :



R. L. WELLS und R. SCHAFFER (20) schließlich entdeckten die basekatalysierte Zersetzung von Trisilylamin und A. G. MAC DIARMID (21) diejenige des Disilylsulfids.

2.1.2.6 Synthese von 1,1,1-Trimethyldisilan

Da Trimethylchlorsilan mit festem Silylkalium höchstens nur oberflächlich reagiert (Versuch 7) und Silylkalium in käuflichem Dimethyläther wegen dessen Verunreinigungen zu unerwünschten Reaktionen führt (Versuch 5), wurde nun folgen = dermaßen verfahren (Versuch 6) : Zu einer Lösung von 20 m Mol Trimethylchlorsilan in 20 ml Monoglym wurden unter Rühren 22,1 m Mol Silylkalium in 50 ml Monoglym langsam zugetropft. Bis kurz vor dem Ende des Zutropfens sollte ein Überschuß an Trimethylchlorsilan vorhanden sein, um neben der konkurrieren = den Ummetallierungsreaktion auch die Isolierung des primären Kupplungsproduktes zu erreichen. Erst ganz zum Schluß sollte durch überschüssiges Silylkalium das restliche Trimethylchlor = silan abreagieren, um Trimethyldisilan leichter isolieren zu können.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erbrachte 5,1 m Mol Monosilan, etwa 367 mg eines Gemisches aus Bis-trimethylsilylsilan und Tris-trimethylsilylsilan. 1,1,1-Trimethyldisilan wurde in 4proz. Ausbeute erhalten. Die Reaktion verlief also im ersten Schritt nach :

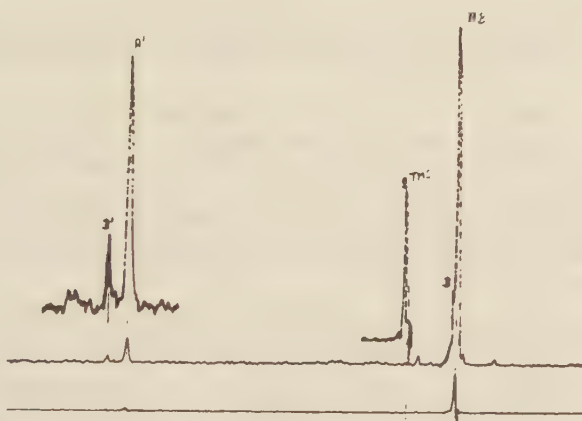
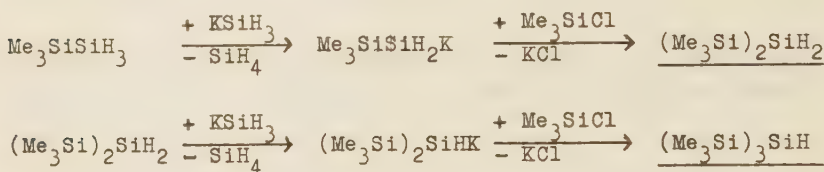


Abb. 1 : ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches von Bis-trimethylsilylsilan und Tris-trimethylsilylsilan
20proz.Lösung in Benzol; e.TMS

Das Gemisch aus Bis-trimethylsilylsilan und Tris-trimethylsilylsilan konnte ^1H -NMR-spektroskopisch in benzolischer Lösung bestimmt werden. Das Spektrum zeigt ein nur schwach aufgespaltenes Methylprotonensignal bei 10,280 P.P.M. Davon erscheint nur ein einziges Integral mit einer Höhe von 20,95 cm. Außerdem sind zwei weitere scharfe Protonensignale bei 7,425 P.P.M. und bei 7,020 P.P.M. vorhanden, deren Integrale 1,60 cm und 0,25 cm

messen. Multipliziert man nun das erste davon mit 9 und das zweite mit 27 und addiert die beiden Produkte, so erhält man die Zahl 21,15. Diese stimmt nun gut mit dem Wert des ersten Integrals überein (Abb.1).

Es finden also nach der primären Kupplungsreaktion folgende Ummetallierungsreaktionen und weitere Kupplungen statt :



Das IR-Spektrum des Gemisches ist im experimentellen Teil (Versuch 6) beschrieben. Trimethylsilan wurde in diesem Versuch nicht erhalten.

2.1.2.7 Verbesserte Darstellung von 1,1,1-Trimethyldisilan

Die Ummetallierung, die sich während der Umsetzung an der kräftigen Monosilanentwicklung bemerkbar macht, setzt die Ausbeuten an primärem Kupplungsprodukt beträchtlich herab. Das zeigen besonders die Versuche 3, 4 und 6, in denen das Silylkalium im Überschuß verwendet wurde. Erhöht man daher, um die Ummetallierung einzuschränken, die Trimethylchlorsilanmenge auf das 1½ fache der Silylkaliummenge (Versuch 7), so ist auch am Ende der Reaktion noch überschüssiges Halogenid vorhanden, und deshalb kann das KSiH₃ bis zum Reaktionsende sofort verbraucht werden. Die Ummetallierung müßte dadurch zurückgedrängt und die Ausbeute an primärem Kupplungsprodukt erhöht werden. In diesem Versuch wurde auch Diglym statt Monoglym verwandt, um das leichtflüchtige primäre Kupplungsprodukt besser isolieren zu können, da die Dampfdruckdifferenz zwischen Trimethyldisilan und Diglym wesentlich größer ist als die zwischen Trimethyldisilan und Monoglym.

Wegen des bei Reaktionsende noch vorhandenen Me_3SiCl wird hierbei jedoch die fraktionierte Kondensation erschwert, da Trimethyl = chlorsilan ähnlich flüchtig ist wie Trimethyldisilan. Die Umsetzung von 45 m Mol Trimethylchlorsilan mit 30 m Mol Silyl = kalium in 60 ml Diglym ergab nach der Aufarbeitung durch fraktionierte Hochvakuumkondensation 1,1,1-Trimethyldisilan in 23,3proz. Ausbeute (9,7 m Mol). Trotz des Me_3SiCl -Überschusses wurden außerdem immerhin noch 4,8 m Mol Monosilan isoliert. Die Ummetallierung als Folgereaktion spielt also auch beim Überschuß an Halogenid und beim langsamen Zutropfen der Silyl = kaliumlösung als Konkurrenz der Kupplung noch eine Rolle.

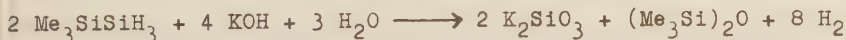
2.1.2.8 Eigenschaften von $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$

1,1,1-Trimethyldisilan ist eine farblose Flüssigkeit. Sie gehorcht zwischen -54° und $+12^\circ$ folgender Dampfdruckgleichung: $\log p \text{ (Torr)} = -1204,70/T + 6,39840$ (Versuch 7). Die Substanz raucht an der Luft, entzündet sich jedoch nicht selbst.

Im Gaszustand ist die Substanz streng monomer. Eine gas = volumetrische Molekulargewichtsbestimmung (Versuch 7) ergab ein Molgewicht von 104,4 (Theorie 104,3). Bei Zimmertemperatur ist keine Zersetzung der Substanz festzustellen.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Signale. Der Methylprotonenpeak liegt bei 10,402 P.P.M. und der Silyl = protonenpeak bei 7,411 P.P.M. (Abb. 2). Die Integrale der beiden Signale verhalten sich wie 3,01 : 1 (Versuch 6).

Mit 20 proz. wässriger KOH-Lösung reagiert die Substanz in einigen Tagen quantitativ nach :



2.1.3 Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylbromgerman.

2.1.3.1 Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylbromgerman in Monoglym

22 m Mol KSiH_3 und 22 m Mol Me_3GeBr wurden in Mono = glym bei Zimmertemperatur umgesetzt (Versuch 9). Als einzige definierte Verbindung wurde Monosilan (8,4 m Mol) erhalten. Außerdem wurde in Monoglym I.R.-spektroskopisch das Vorliegen sowohl einer Si-H-Valenzschwingungsbande als auch einer Ge-H-Valenzschwingungsbande nachgewiesen. Trotz intensiver Bemühung gelang es nicht, dieses Substanzgemisch aufzutrennen.

2.1.3.2 Deutung der Ergebnisse

Der Nachweis einer Si-H-Bindung läßt das Kupplungspro = dukt Silyltrimethylgerman vermuten, das jedoch wegen der geringen Unterschiede seiner Dampfdrucke zu denen des Mono = glyms nicht durch HV-Technik von diesem getrennt werden kann. Auch die Entstehung von 8,4 m Mol Monosilan, die auf Um = metallierungsreaktionen zurückzuführen ist, setzt eine primäre Kupplungsreaktion unter Bildung von Silyltrimethylgerman voraus. Das Auftreten einer Ge-H-Bindung in diesem Reaktions = gemisch muß vorläufig noch als ungeklärt gelten.

2.1.3.3 Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylbromgerman in Diglym

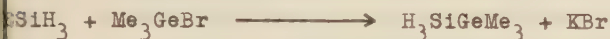
Diglym wurde hierbei statt Monoglym als Lösungsmittel verwendet, da es einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck be = sitzt. Eine leichte Trennung der einfachen Reaktionsprodukte vom Lösungsmittel ist somit gewährleistet.

23 m Mol Silylkalium wurden mit 50 m Mol Trimethylbrom = german in 50 ml Diglym zur Reaktion gebracht (Versuch 10). Die Umsetzung war nach 50 Minuten beendet. Mit Hilfe der HV-Technik konnten 2,3 m Mol (10 proz. Ausbeute) des gewünsch = ten Kupplungsproduktes Silyltrimethylgerman isoliert werden.

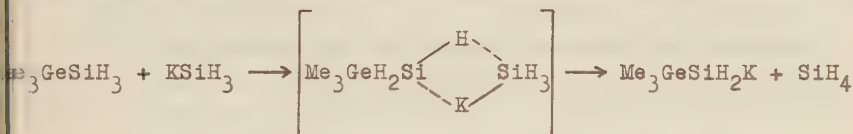
außerdem wurden noch 5,8 m Mol Monosilan, 2,0 m Mol eines etwa äquimolekularen Gemisches aus Methylsilan und Disilan und etwa 2 m Mol Trimethylgerman erhalten. Der Rückstand enthielt außer KCl nicht näher untersuchte Polymere, die mit Wasser nicht hydrolysieren.

1.1.3.4 Deutung der Ergebnisse

Die Bildung und Isolierung von Silyltrimethylgerman weist folgende Kupplung :



Die Entstehung von 5,8 m Mol Monosilan läßt auf eine Ummetallierungsreaktion zwischen dem Kupplungsprodukt und noch nicht umgesetzten Silylkalium schließen. Obwohl ein doppelter Überschuß an Trimethylbromgerman verwendet wurde, spielt diese Ummetallierung eine beträchtliche Rolle:



Während der Reaktion entstand unter anderem Trimethylgerman. Auch dieses könnte teilweise mit Silylkalium eine Ummetallierung eingegangen sein. Verantwortlich dafür ist die Polarität der Ge-H-Bindung gegenüber der Si-H-Bindung.

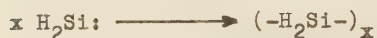
Die Entstehung des Trimethylgermans selbst läßt sich auch wieder durch Abspaltung eines Silens aus dem Kupplungsprodukt erklären. Als Katalysator wirkt hier höchstwahrscheinlich das bei der Kupplungsreaktion in situ entstandene Kaliumbromid.

Silylkalium wurde bis zuletzt zu einem großen Überschuß an Trimethylbromgerman getropft. Da Kupplungsreaktionen und Ummetallierungsreaktionen viel rascher verlaufen als base-katalysierte Silenabspaltungen (diese dauern meist mehrere Minuten bis Stunden bei Zimmertemperatur) (14, 15, 16, 17),

dürfte Silylkalium gegenüber Kaliumbromid als Katalysator der Silenabspaltung eine sehr untergeordnete Rolle spielen :



Silen polymerisiert sich zum größten Teil zu Polysilan :



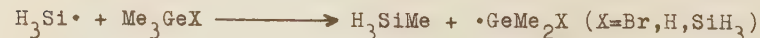
Ein geringerer Teil davon jedoch könnte eine Einschleppungsreaktion zwischen die Si-H-Bindung einer Monosilanmolekel unter Bildung von Disilan H_3SiSiH_3 eingegangen sein :



Durch diese Reaktion ließe sich ein Teil des entstandenen Disilans erklären. Eine andere Bildungsweise wäre die Rekombination zweier SiH_3 -Radikale, die bei der donorkatalysierten (Br^-) Spaltung von Ge-Si-Bindungen gebildet wurden nach :

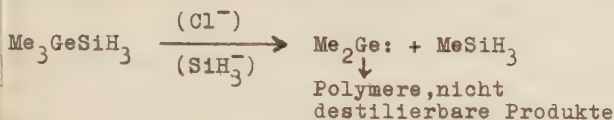


Die Entstehung von Methylsilan MeSiH_3 deutet auf eine radikalische Nebenreaktion. Das intermediär nach obiger Gleichung entstandene Silylradikal entreißt entweder einer Trimethylgermylverbindung des Reaktionsgemisches oder dem Lösungsmittel eine Methylgruppe :



Die neu entstandenen Radikale müßten sich miteinander vereinigt haben. Wegen der voraussichtlichen Schwerflüchtigkeit solcher Verbindungen konnten sie, falls sie sich gebildet haben sollten, jedoch nicht von Diglym durch HV-Kondensation abgetrennt werden.

Die Bildung von Methylsilan kann auch auf die donorkatalysierte Spaltung einer Ge-Si-Bindung zurückgeführt werden :

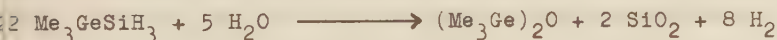


2.1.3.5 Eigenschaften von Silyltrimethylgerman

$\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ ist eine farblose Flüssigkeit, die wie Trimethyldisilan zwar luftempfindlich, jedoch nicht selbstentzündlich ist. Zwischen -11° und $+13^\circ$ gehorcht sie folgender Dampfdruck = Gleichung : $\log p \text{ (Torr)} = -1644,56/T + 7,66734$. Die Substanz ist im Gaszustand monomer und hat ein Molekulargewicht von 145,8 (Theorie 148,8). Bei 0° ist die Verbindung im abgeschmolzenen Gefäß über Monate stabil. Auch während des Arbeitens bei Zimmertemperatur wurde keine Zersetzung beobachtet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Protonensignale bei 10,290 P.P.M. und 7,300 P.P.M., deren Integrale sich wie 3,02 : 1 verhalten (Abb.3).

Mit einem Gemisch aus 2n KOH und Methanol reagiert Silyltrimethylgerman quantitativ nach :



2.1.4 Reaktionen des Silylkaliums mit Trimethylchlorstannan und Trimethylbromstannan

2.1.4.1 Darstellung einer geringen Menge von Silyltrimethylstannan

65 m Mol Me_3SnCl und 31 m Mol SiH_3K wurden in 60 ml Diglym umgesetzt (Versuch 11):

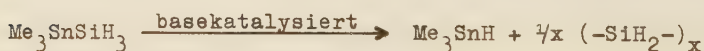


Nach obiger Gleichung wurde ein winziger Tropfen an Silyltrimethylstannan erhalten, der nicht ganz rein war und der in benzolischer Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt wurde (Abb.4). Die beiden Hauptprotonensignale liegen bei 10,302 P.P.M. (C-H-Protonen) und bei 7,077 P.P.M. (Si-H-Protonen). Klar erkennbar ist die Kopplung der Methylprotonen und Silyl = protonen mit den magnetisch aktiven Isotopen $^{117}, ^{119}\text{Sn}$. Als weiteres flüchtiges Reaktionsprodukt wurden 10,7 m Mol Monosilan erhalten, dessen Entstehung durch Ummetallierungs = reaktion des Kupplungsproduktes mit Silylkalium erklärt werden kann.

2.1.4.2 Weitere Darstellungsversuche von Silyltrimethylstannan

Die unter 2.1.4.1 beschriebene Darstellung von Silyl = trimethylstannan war nicht reproduzierbar. Es wurden als flüchtige und isolierbare Bestandteile entweder nur Monosilan erhalten (Versuch 12), oder Monosilan und ein Tropfen Trimethyl = stannan bei einer Umsetzung bei tieferer Temperatur (Versuch 13).

Die Entstehung von Trimethylstannan ist wiederum durch eine wie unter 2.1.2.5 bereits beschriebene basekatalysierte Silenabspaltung des primär gebildeten Kupplungsproduktes erklärbar :



Eine weitere Umsetzung von 65,7 m Mol Me_3SnBr mit 30 m Mol SiH_3K in 60 ml Diglym (Versuch 14) lieferte die Reaktionspro = dukte 8,1 m Mol Monosilan, 1,7 m Mol Disilan und einen Tropfen Trimethylstannan.

Die Entstehung von Disilan ist auch hier erklärbar durch die Einschleibungen von H_2Si : in die H-Si-Bindung eines Monosilans. Dieser Nachweis des Silens erhärtet nun die Theorie über die Entstehung des Trimethylstannans aus Silyltrimethylstannan durch Abspaltung eines Silens.

2.1.4.3 Reaktion von Silylkalium mit einem Überschuß an Trimethylchlorstannan

Zu 30 m Mol Silylkalium in 40 ml Monoglym wurden 21,5 m Mol Trimethylchlorstannan kondensiert. Durch Auftauen des Lösungs = mittels wurden die beiden Verbindungen miteinander zur Reaktion gebracht. Diese machte sich sofort durch eine stürmische Silan = entwicklung (erkenntlich durch Druckanstieg am Manometer) und Ausfällung eines weißen Niederschlages bemerkbar. Nach Stehen über Nacht wurden 13,0 m Mol Monosilan und 1,7032 g eines Gemisches aus Tris-trimethylstannyl-silan und Tetrakis-tri = methylstannyl-silan gewonnen.

2.1.4.4 Eigenschaften von Tris-trimethylstannyl-silan und Tetrakis-trimethylstannyl-silan

Die beiden durch Ummetallierungsreaktionen und darauf fol = gende Kupplungen entstandenen Verbindungen konnten wegen ihrer anlichen Dampfdrucke nicht mit Hilfe der Hochvakuumtechnik getrennt werden. Sie ließen sich jedoch spektroskopisch unter = scheiden.

Aus den Integralen des ^1H -NMR-Spektrums läßt sich schließen, daß Tetrakis-trimethylstannyl-silan zu etwa 70 proz. im Ge = misch vorliegt. Bei 9,737 P.P.M. liegt dessen scharfes Methyl = protonensignal mit deutlich aufgespaltenen Satellitensignalen, die auf die Kopplung der Methylprotonen mit den magnetisch aktiven Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn zurückzuführen sind. Die ^{119}Sn -C-H-Kopplungskonstante beträgt 48,6 Hz, während die Kopplungskonstante ^{117}Sn -C-H 45,2 Hz mißt.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Tris-trimethylstannyl-silan zeigt ein scharfes Duplett von 15,8 Hz bei 9,740 P.P.M. Beide Signale haben je zwei Satelliten der Isotope ^{117}Sn und ^{119}Sn . Die ^{119}Sn -C-H-Kopplungskonstante beträgt je 47,2 Hz. Die Auf = spaltung der Methylprotonen in ein Duplett bedeutet folgende Kopplung : H-Si-Sn-C-H. Wegen des geringen Anteils der H-Si-Protonen ($\frac{1}{28}$ Gesamtprotonen im Molekül) konnte weder ein

einzelnes Signal geschweige denn ein Multiplett von 28 Signalen. erkannt werden. Eine Si-H-Valenzschwingung ist jedoch deutlich im IR-Spektrum nachzuweisen. Das Substanzgemisch ist im Hochvakuum flüchtig, bei Zimmertemperatur fest und schmilzt zwischen 30° und 40° .

<u>IR-Banden des Gemisches:</u>	2992,2 cm^{-1}	st
st = stark	2930,8 cm^{-1}	st
schw= schwach	2147,4 cm^{-1}	schw
m = mittel	1259,8 cm^{-1}	st
	1188,5 cm^{-1}	m
	1097,7 cm^{-1}	st
	1021,2 cm^{-1}	st
	754,8 cm^{-1}	st

2.1.5 Reaktion von Silylkalium mit Trimethylbromplumban

$\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$ ist auch in einer aktiven chloridhaltigen Rea = genzlösung relativ stabil. $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ bildet bevor die Substanz isoliert werden kann beträchtliche Mengen an Trimethylgerman. $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ konnte nur in einem einzigen Versuch isoliert werden. Mehrere Male jedoch wurde Trimethylstannan erhalten. Hier spielt auch die Ummetallierungsreaktion bereits eine über = ragende Rolle. Es erhebt sich nun die Frage : Kann bei der Um = setzung von Silylkalium mit Trimethylbromplumban das sicher primär entstehende Silyltrimethylplumban isoliert werden, ehe es zerfällt ?

2.1.5.1 Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylbromplumban

Es wurden 30 m Mol KSiH_3 mit 50 m Mol Me_3PbBr in 90 ml Monoglym umgesetzt (Versuch 16). Dabei konnte als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt nur 3,4 m Mol Monosilan gefaßt werden. Während der Reaktion war bereits eine graue Ab = scheidung von elementarem Blei zu beobachten. Auch ein Destillationsversuch des festen Rückstandes bei höherer Temperatur führte zu keinen weiteren flüchtigen Produkten.

2.1.5.2 Deutung der Ergebnisse

Die Ummetallierung, die sich bei der Umsetzung von Silyl = Kalium mit Trimethylchlorstannan durch die Entstehung be = trächtlicher Mengen an Monosilan bemerkbar macht, führt bei dieser Reaktion nur zu 3,4 m Mol Monosilan. Die Tendenz der Ummetallierung nimmt, wie später gezeigt wird, jedoch vom Silicium zum Zinn hin zu. Das bedeutet, daß das zwar nicht gefaßte, aber sicher entstandene $\text{Me}_3\text{PbSiH}_3$ nur am Anfang der Reaktion und nur teilweise gebildet wurde. Dieses $\text{Me}_3\text{PbSiH}_3$ zersetzt sich in kurzer Zeit in der Reaktionslösung, kann aber noch teilweise Ummetallierungsreaktionen eingehen. Die Endstufen des Zerfalls sind Blei und nicht identifizierte Polymere. Verantwortlich für die Zersetzung ist wahrschein = lich die hohe thermische Instabilität hydridischer Bleiver = bindungen, die bereits E. AMBERGER und R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH [22, 23) beschrieben hatten.

2.1.6 Vergleichende Betrachtung der Ummetallierungstendenz von Monosilyl-trimethyl-verbindungen der 4.Hauptgruppe

Tropft man eine Lösung von KSiH_3 zu einem großen Über = schuß an Me_3EHal (E = Element der 4.Hauptgruppe) so beob = achtet man vom Silicium zum Zinn eine zunehmende Ummetallierung, erkenntlich an der synchron zunehmenden Monosilanbildung. In Übereinstimmung dazu zeigen die ^1H -NMR-Spektren (Abb.2 - 4) der Silyle von Trimethylverbindungen der 4.Hauptgruppe Me_3ESiH_3 vom Silicium zum Zinn hin eine zunehmende Verschiebung der Silylprotonensignale nach tieferen Feldstärken. Dies bedeutet eine zunehmende Positivierung (Abnahme des Hydridcharakters) der Si-H-Protonen in der Reihe der Liganden Me_3E^- vom Si zum Sn. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Spektren wurden bei 32° mit einem A 60 Analytical NMR-Spektro = meter der Varian-Ass., Palo Alto an 10 - 15 proz.Benzollösungen mit TMS als äußeren Standart aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das TMS-Signal

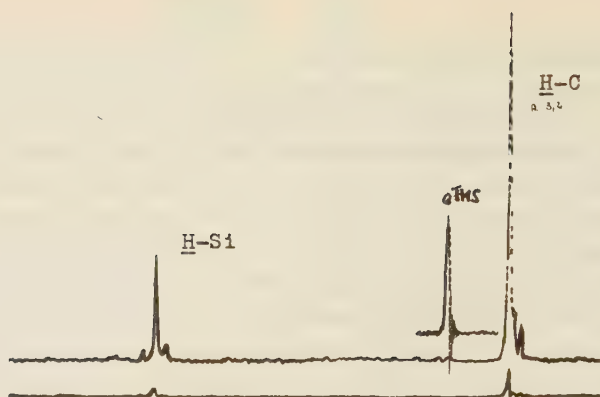


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$, eTMS, 10 proz. in Benzol

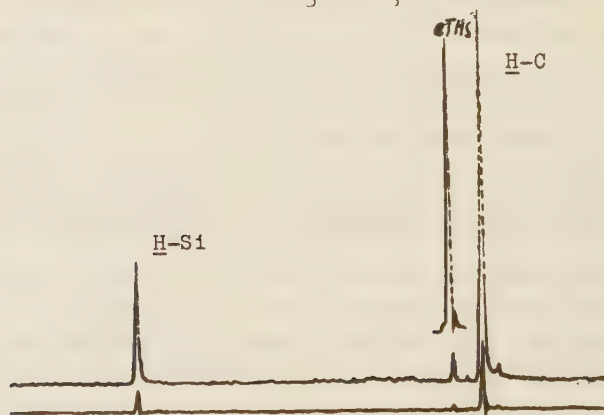


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$, eTMS, 10 proz. in Benzol

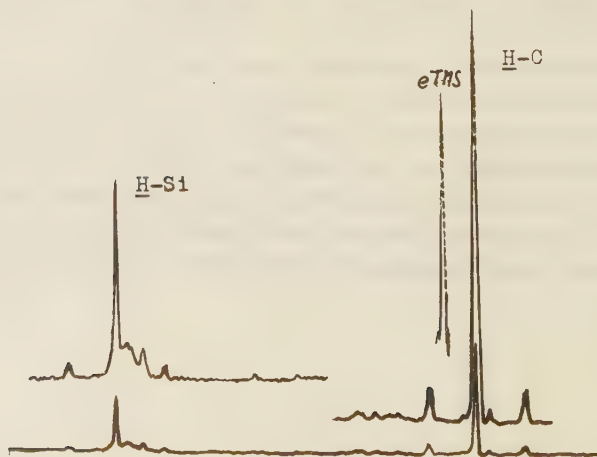


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$, eTMS, 10 proz. in Benzol

in Hz, wobei nach niedrigeren Feldstärken positive Werte angegeben werden. Die Genauigkeit der Ausmessung der Spektren wird auf $\pm 0,5$ Hz geschätzt. Die Ummetallierungstendenzen werden durch die Monosilanentwicklung in Prozenten, bezogen auf die eingesetzte Menge an SiH_3K , wiedergegeben.

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen δ und Ummetallierungstendenzen für die Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_3\text{ESiH}_3$ (E = Si, Ge, Sn)

Me_3ESiH_3	$\delta \text{ SiH}_3\text{-E (Hz)}$	Ummetallierung(proz.)	Versuch
$\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$	155,3	16,0	7
$\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$	162,0	25,2	10
$\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$	175,4	27,0 bis 34,5	13,11

Verantwortlich für die zunehmende Positivierung des Wasserstoffs der Silylgruppe ist der Rest Me_3E (E = Si, Ge, Sn). Vergleicht man die Elektronegativitäten von Kohlenstoff mit 2,5 und Silicium mit 1,8 Pauling-Einheiten (24), so läßt sich eine kovalente Bindung zwischen C und Si mit einem geringen polaren Anteil erwarten. Durch drei Methylgruppen könnte das zentrale Silicium etwas positiviert werden. Dieses positivierte Silicium könnte dann vom benachbarten Silicium das Bindungselektronenpaar verstärkt an sich ziehen und dadurch auch einen -I-Effekt an den Wasserstoffatomen der Silylgruppe bewirken (Abb.5).

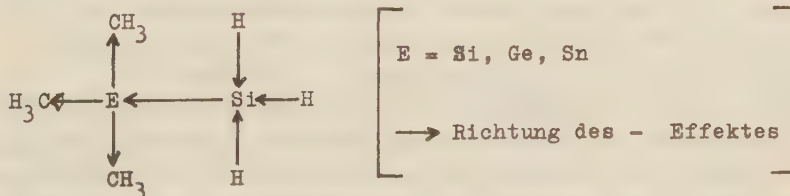


Abb. 5

Verstärkt wird dieser -I-Effekt noch beim Germanium und Zinn mit ihren zunehmend „ weicheren “ Außenelektronen = schalen.

In Übereinstimmung mit dieser Hypothese ist auch die zunehmende Positivierung des am Zentralatom gebundenen Wasserstoffs der Trialkylhydride der 4.Hauptgruppe vom Silicium zum Blei. Beim Germanium ist bereits eine Reaktion mit Diazomethan festzustellen (25). Tributylstannan reagiert mit Diazomethan bei 0° in Gegenwart von Kupferpulver (26), während Trimethylplumban bereits bei -80° ohne Katalysator reagiert (27).

Ein Grund für die gewichtige Ummetallierung (Monosilanentwicklung), die mit der Kupplungsreaktion konkurrieren kann, ist sicher auch die geringe Löslichkeit von Monosilan in Lösungsmitteln. Dadurch wird Monosilan laufend dem Säure-Basegleichgewicht entzogen :



2.2 Reaktion von Silylkalium mit Bromptaboran(9)

2.3.1 Einführung

Trotz jahrelanger intensiver Forschung auf dem Gebiet der Bor-Siliciumchemie wurde bis jetzt kein gemischtes Hydrid mit B-H, Si-H, und B-Si-Bindungen bekannt, das ohne Aminostickstoff zur Auffüllung der Elektronenlücke am Bor auskommt. Die erste nicht hydridische Verbindung mit einer B-Si-Bindung, ein substituiertes Borazol ($\text{Ph}_3\text{SiNMe}_3$)₃ wurde 1960 von A. H. COWLEY, H. H. SISLER, und G. E. RYSCHKEWITCH (29) und unabhängig davon von D. SEYFERTH und H. KÖGLER (30) beschrieben. F. HÖLLERER (31) setzte Bor- und Siliciumverbindungen um, die vollständig mit organischen Resten substituiert sind, oder die auf die Bildung komplexer Borsiliciumsals abzielen. E. AMBERGER und R. RÖMER (28, 28a) gelang schließlich die Darstellung eines B-Si Hydrids ($\text{H}_3\text{SiBH}_2 \cdot \text{Nät}_3$), das neben einer

1-B-Bindung sowohl eine B-H-Bindung als auch eine Si-H-Bindung enthält. Die Elektronenlücke am Bor mußte aber auch hierbei mit den Donorelektronen am Stickstoffatom des Trimethylamins zur Stabilisierung des Moleküls aufgefüllt werden. Pentaboran(9) mit seiner thermischen Stabilität bis 200° und seiner Auffüllung der Elektronenlücken durch Mehrzentrenbindungen am Borspitzenatom nährten eine gewisse Hoffnung, am Borspitzenatom ein Wasserstoffatom durch eine Silylgruppe ersetzen zu können.

2.2 Umsetzung von Silylkalium mit 1-Brompentaboran(9)

Als Ausgangsverbindungen wurden B_5H_8Br und SiH_3K gewählt. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum, durchgeführt von R. SCHAEFFER, J. N. SHOOLERY und R. JONES (32) am B_5H_8Br bewies den Sitz des Halogens am Spitzenboratom der Borpyramide. T. P. ONAK, H. LANDESMANN, E. WILLIAMS und J. SHAPIRO (33) zeigten, daß im Gegensatz zum B_5H_8J , B_5H_8Br eine geringere Elektronendichte am Borspitzenatom besitzt als B_5H_9 . Eine nucleophile Substitution am Bor = Spitzenatom müßte demnach beim B_5H_8Br gegenüber dem B_5H_8J erschwert sein.

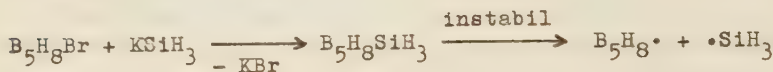
Bei -60° wurden zu einer Lösung von 31,5 m Mol B_5H_8Br in 50 ml Diglym 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym getropft (Versuch 17). Lebhaftige Reaktion trat ein, wie eine deutliche Gasentwicklung zeigte. Wie die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte beweist (Tabelle 2) ist jedoch das Kupplungsprodukt $B_5H_8SiH_3$ nicht so stabil, als daß es isoliert werden könnte, sondern zerfällt.

Tabelle 2: Flüchtige Reaktionsprodukte der Umsetzung von 30 m Mol SiH_3K mit 31,5 m Mol B_5H_8Br (Versuch 17)

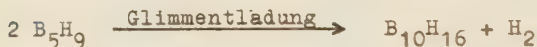
Produkt	Ausbeute (m Mol)	% bezogen auf eingesetztes Si
SiH_4	16,2	54,0
CH_3SiH_3	4,0	13,3
Si_2H_6	4,8	32,0
B_2H_6	3,2	
B_5H_9	4,7	
H_2	7	

2.2.3 Deutung der Ergebnisse

Die Entstehung von MeSiH_3 ist nur durch die Reaktion eines Silylradikals mit dem Lösungsmittel (Diglym) erklärbar. Der primäre Schritt der Reaktion dürfte deshalb folgender sein :



Diese Reaktionsgleichung fordert ein relativ stabiles B_5H_8 -Radikal. R. GRIMES, F. E. WANG, R. LEWIN und W. N. LIPSCOMB (34) ließen B_5H_9 in einem langsamen H_2 -Strom durch eine elektrische Glimentladung zwischen Kupferelektroden passieren und erhielten Dekaboran (16) :



Die Reaktion verläuft über B_5H_8 -Radikale, die sich an der Spitze der Boranpyramiden zu $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$ vereinigen, wie eine Röntgenstrukturanalyse des Reaktionsproduktes bewies.

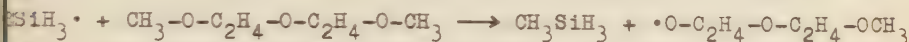
L. H. HALL und W. S. KOSKI (35) bestrahlten gasförmiges B_5H_9 mit ionisierenden Strahlen wie Protonen- und Deuteronenstrahlung und konnten dabei das B_5H_8 -Radikal nachweisen. Das sind nur zwei Beispiele für die gute Darstellbarkeit des B_5H_8 -Radikals.

Ein Teil der Silylradikale vereinigt sich dabei zum Disilan:



Nach K. S. PITZER (36) werden bei der Bildung einer Si-Si Bindung 45 kcal/Mol frei, die zur Aktivierung anderer Moleküle verwendet werden können.

Ein weiterer Teil der Silylradikale reagiert mit dem Lösungsmittel. Zur Lösung einer C-O-Bindung muß nach K. S. PITZER (36) eine Bindungsenergie von 79 kcal/Mol zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff überwunden werden, während bei der Bildung einer C-Si-Bindung (wie z.B. bei $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ nach COTTEREL (37) nur etwa 72 kcal/Mol frei werden :



Der Energieverlust wird jedoch mehr als aufgewogen durch die Bildung einer energiereichen O-H-Bindung (109,4 kcal/Mol nach PITZER) bei der Reaktion des entstehenden Radikals mit seinem Boran :



↓
Folgereaktionen

Bei Gegenwart von Boranen ist die OH-Gruppe jedoch nicht stabil. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich eine B-O-B-Bindung. Durch diese Reaktion kann ein Teil des entstandenen Wasserstoffs erklärt werden. Rein schematisch kann diese Reaktion durch folgende Gleichung wiedergegeben werden :



Tatsächlich wurde im Rückstand neben einer B-H-Valenzbande eine C-H-Valenzbande, jedoch keine Si-H-Bande gefunden.

Der Rest der SiH_3 -Radikale kann nun unter Bildung von Monosilan mit Boranen oder Boranbruchstücken unbekannter Art reagieren :



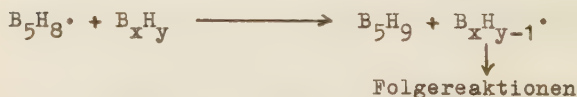
S. R. GUNN und L. G. GREEN (38) geben die B-H-Bindungsenergie von Boranen mit 91 kcal/Mol an. Nach COTTEREL (37) beträgt die B-H-Bindungsenergie bei einem B-H-Bruchstück in der Gasphase etwa 70 kcal/Mol. Da bei einer Disproportionierung von Boranen kleinere Boranbruchstücke entstehen, ergäbe sich aus obiger Gleichung durchaus noch ein Energiegewinn.

Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß überschüssiges Silylkalium mit Boranen, die intermediär entstanden sein könnten und einen relativ positiven Wasserstoff gebunden tragen, Ummetallierungen eingeht. Dadurch ließe sich ein nicht unbeträchtlicher Teil der Silanentwicklung erklären :



Die B_5H_8 -Radikale schließlich disproportionieren zum Teil, wie die Entstehung von 3,2 m Mol B_2H_6 beweist. Durch diese Disproportionierung kann der Rest der Wasserstoffentwicklung erklärt werden. Sie verläuft sicher über viele Zwischenstufen.

Weitere B_5H_8 -Radikale entreißen anderen Boranen oder Boranradikalen ein Wasserstoffatom unter Bildung von B_5H_9 , darstellbar durch folgende 2 schematische Gleichungen :



Sollte bei der Reaktion zweier B_5H_8 -Radikale ein $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$ entstanden sein, so konnte dieses wegen seiner schwierigen Trennbarkeit vom Lösungsmittel nicht isoliert werden.

2.3 Reaktion des Silylkaliums mit Trimethylamin-chloralan

R. RÖMER (28) stellte im Jahre 1965 Silyldibutylalan dar, das durch seine enorme thermische Stabilität über = raschte. Die Substanz ließ sich im Hochvakuum bei 140° unersetzt destillieren. R. RÖMER gelang es auch, Triäthylamin-silylboran herzustellen, das ebenfalls über 80° noch stabil ist. Es ist nun interessant zu prüfen, ob auch ein stabiles Trialkylamin-silylalan erhältlich ist.

2.3.1 Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylamin-chloralan

Nachdem in Versuch 18 gezeigt wurde, daß überschüssiges Trimethylamin-chloralan eine ähnliche Flüchtigkeit aufweist wie dargestelltes Trimethylamin-silylalan, wurden 30 m Mol $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$ mit SiH_3K im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt, um alles Chloralan abreagieren zu lassen (Versuch 19). Als Reaktionsprodukte wurden 4,8 m Mol Monosilan und farblose, stark lichtbrechende Kristalle erhalten, die sich bereits bei -50° unter Wasserstoffabspaltung zu polymeren Verbindungen unbekannter Art zersetzen. Hydrolisiert man die Kristalle, so kann man in der wässrigen Lösung qualitativ Aluminium und Silicium nachweisen. Die Reaktionsprodukte von SiH_3K mit $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$ explodieren bei Anwesenheit geringster Mengen an Sauerstoff (Versuch 18).

2.3.2 Deutung der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Silylverbindungen der 4. Haupt = gruppe spielt hier, obwohl SiH_3K nicht mit überschüssigem Halogenid sondern im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt wurde, die Ummetallierung eine etwas geringere Rolle. So wurden hier nur 4,8 m Mol Monosilan erhalten. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich der elektronenschiebende Effekt der Amino = gruppe am Aluminium. Da auch das Aluminium direkt gebundenen

Wasserstoff besitzt, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen, ob die Ummetallierungsreaktion am Si-Wasserstoff oder am Al-Wasserstoff stattfindet. Verantwortlich dafür ist die Polarität der Metall-Wasserstoffbindung, deren Unterschied in diesem Kupplungsprodukt nicht bestimmt vorher = gesagt werden kann.

Da sich weder Me_3AlH_3 noch $\text{Me}_3\text{AlH}_2\text{Cl}$ bei Raumtemperatur zersetzen, ist die Instabilität der bei der Umsetzung erhaltenen Verbindungen (Zersetzung bei -50°) dem Kupplungsprodukt $\text{Me}_3\text{AlH}_2\text{SiH}_3$ zuzuschreiben. Ein Beweis dafür ist auch der qualitative Nachweis von Al und Si in den Hydrolyseprodukten.

Die Kupplung findet im Gegensatz zur Darstellung von Triäthylaminsilylboran (28 a) bereits bei Zimmertemperatur statt. Zur Gewinnung der letzteren Verbindung müssen die Ausgangssubstanzen (SiH_3K und $\text{At}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$) 3 Stunden bei 78° am Rückfluß gekocht werden.

2.4 Reaktion des Silylkaliums mit Dimethylchlorarsan

E. AMBERGER und H. D. BOETERS (10, 7) erhielten bei der Umsetzung von SiH_3Br mit KAsH_2 nicht das einfache Kupplungsprodukt H_2AsSiH_3 sondern Trisilylarsan $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$:



Es stellt sich nun die Frage, ob man umgekehrt durch Einwirkung von Silylkalium auf ein Dialkylhalogenarsan ebenfalls zu Silylarsanen, insbesondere zum R_2AsSiH_3 gelangt.

2.4.1 Umsetzungen des Silylkaliums mit Dimethylchlorarsan bei Zimmertemperatur und bei -50°

Der Siedepunkt des Trisilylarsans beträgt nach E. AMBERGER und H. D. BOETERS (10, 7) 120° . Da für Silyldimethylarsan wegen seines leichteren Molekulargewichts ein etwas niedrigerer Siedepunkt erwartet wurde,

erfolgten die Umsetzungen im schwerflüchtigen Diglym. Davon sollten die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte bequem abzutrennen sein.

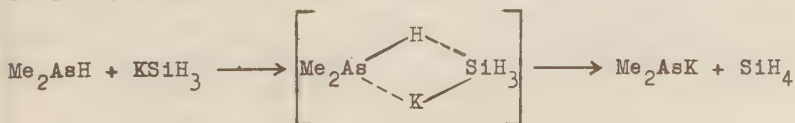
Bei Zimmertemperatur wurden 31 m Mol SiH_3K mit 50,6 m Mol Me_2AsCl umgesetzt. Die Reaktion verlief unter Erwärmung, Orangefärbung der Lösung und Ausfällung eines Niederschlages. Als Reaktionsprodukte wurden 9,1 m Mol Monosilan, 0,2 m Mol Methylsilan und 21,4 m Mol Dimethylarsan isoliert (Versuch 20).

Eine weitere Umsetzung von 56 m Mol Me_2AsCl mit 31,8 m Mol SiH_3K bei -50° erbrachten 9,5 m Mol Monosilan und 22,2 m Mol Dimethylarsan (Versuch 21). In beiden Fällen verblieb als Rückstand eine große Menge an Polymeren, die wegen ihres fürchterlichen Gestankes nicht näher untersucht wurden.

2.4.2 Deutung der Ergebnisse

Die Reaktionen des KSih_3 mit Me_2AsCl verlaufen, mit Ausnahme der Entstehung einer geringen Menge an Methylsilan bei Zimmertemperatur, gleich, einerlei ob man bei Zimmertemperatur oder bei -50° arbeitet. Die Entstehung von Methylsilan erfordert ein Silylradikal und wurde bereits unter 2.1.3 bei der Reaktion von SiH_3K mit Me_3GeBr diskutiert.

Die Monosilanentwicklung ist auf eine Ummetallierungsreaktion zwischen dem bei der Reaktion entstehenden Dimethylarsan und Silylkalium zurückzuführen, da Arsane wesentlich stärkere Säuren sind als Silane :



So geht z.B. das Silylkalium in flüssigem Ammoniak Ammonolyse ein (6, 7) :



während Arsan, das eine stärkere Säure als Ammoniak ist, mit NH_2^- unter Bildung eines AsH_2^- und NH_3 reagiert (39) :



Zieht man in Betracht, daß in Versuch 20 bei 50 m Mol eingesetztem Me_2AsCl 21,4 m Mol Me_2AsH isoliert wurden, und 9,1 m Mol Me_2AsH eine Ummetallierungsreaktion mit Silylkalium eingegangen sind (da 9,1 m Mol SiH_4 gebildet wurden), so folgt daraus, daß (21,4 + 9,1 =) 30,5 m Mol durch die Wirkung von 21,9 m Mol SiH_3K auf einen Überschuß an Me_2AsCl entstanden sind. Überträgt man dieselben Überlegungen auf Versuch 21, so kommt man zu dem Schluß, daß sich durch die Einwirkung von 21,3 m Mol KSiH_3 auf einen Überschuß an Me_2AsCl 31,7 m Mol Me_2AsH gebildet haben.

Die Reaktion läßt sich somit nicht nur auf folgende Gleichung beschränken :



Sie erfordert vielmehr noch eine Zusatzgleichung :



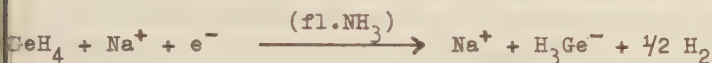
Sollte bei der Reaktion $\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$ entstanden sein (dieses ist naheliegend da Me_2AsK durch Ummetallierung in einem Überschuß an Me_2AsCl entstanden ist), so konnte solches nicht isoliert werden, da Diglym einen Sdp. von 162° und Tetranethyldiarsan einen Sdp. von 170° hat. Die beiden Substanzen wären durch HV-Fraktionierung kaum zu trennen.

2.5 Reaktion von Germylkalium mit Trimethylchlorsilan

2.5.1 Darstellung von Alkaligermyl

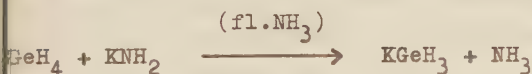
2.5.1.1 Einführung

Über die Umsetzung von German mit einem Alkalimetall berichtet erstmals C. A. KRAUS (40) in einer Arbeit aus dem Jahre 1931. Der Autor leitete langsam GeH_4 durch eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak und erhielt NaGeH_3 , das in Ammoniak gut löslich ist und den elektrischen Strom gut leitet :



Dieses so gewonnene Germylnatrium kann durch Abdestillieren des flüssigen Ammoniaks in farblosen Kristallen frei von Ammoniak erhalten werden, die sich bei der Temperatur des fl. NH_3 bereits langsam zersetzen.

S. N. GLARUM und C. A. KRAUS (41) erhielten bei der Umsetzung von Kaliumamid mit German in flüssigem Ammoniak Kaliumgermyl :



Um die Reaktionsgleichung ganz auf die Seite der quantitativen Kaliumgermylausbeute zu verschieben ist jedoch ein leichter Überschuß an German notwendig. Monogerman ist also im Gegensatz zu Monosilan eine stärkere Säure als Ammoniak.

2.5.1.2 Umsetzungen von K und Na-K-Legierung mit GeH_4 in Monoglym

Da sich Kalium etwas in luft- und wasserfreiem Monoglym löst (8), war anzunehmen, daß sich Monogerman ähnlich wie Monosilan mit destilliertem Kalium in Monoglym umsetzt.

1g destilliertes Kalium wurde 9 Tage lang mit 8,0 m Mol Monogerman in 15 ml Monoglym im abgeschlossenen Gefäß bei 20° stehen gelassen. Nach dem Öffnen des Gefäßes wurden 0,1 m Mol Monogerman zurückgemessen und 4,5 m Mol Wasserstoff getoeplert. Überschüssiges Kalium befand sich noch auf dem Boden des Gefäßes. In der farblosen und klaren Lösung war keine Spur an Kaliumhydrid nachzuweisen. Nach Umsetzung der Lösung mit 15 m Mol Methyljodid konnten etwa 0,1 m Mol Monogerman und 5,5 m Mol Methylgerman erhalten werden (Versuch 22).

Eine weitere dreitägige Umsetzung von 0,7 ml flüssiger Na-K-Legierung mit 15,2 m Mol Monogerman in 25 ml Monoglym zwischen -50° und -12° brachte folgendes Ergebnis : 1,5 m Mol Monogerman wurden zurückgemessen und 6,9 m Mol Wasserstoff wurden getoeplert. Die Na-K-Legierung war bis auf wenige, kleine dunkelbraune Flocken verschwunden. Kaliumhydrid hatte sich auch bei diesem Versuch nicht gebildet (Versuch 23).

2.5.1.3 Deutung der Ergebnisse

Im ersten Versuch, bei 20°, hatten sich 98,8 proz. des hinzugegebenen Monogermans umgesetzt. Die Bildung von Methylgerman durch Umsetzung der Lösung mit Methyljodid beweist, daß sich Kaliumgermyl gebildet hatte :

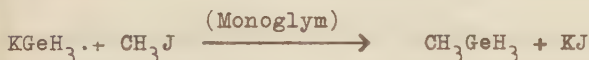


Die Wasserstoffentwicklung lag jedoch bei diesem Versuch bei 20° und mehreren Tagen Reaktionszeit (anders als unten beschrieben wurde) um 23,3 proz. über dem theoretischen Wert der obigen Gleichung. Diese zusätzliche Wasserstoffentwicklung kann durch die teilweise stattfindende Weiterreaktion von Kaliumgermyl mit überschüssigem Kalium zum Dikaliumgermyl erklärt werden :



H. J. EMELEUS und K. MACKAY (6) verfolgten konduktometrisch die Titration einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit gasförmigem Monogerman. Gleichzeitig wurde der entstandene Wasserstoff gemessen. Beim Leitfähigkeitsminimum lag eine blaßgelbe Lösung von NaGeH_3 in flüssigem Ammoniak über einem grünlichgelben Niederschlag von Na_2GeH_2 vor. EMELEUS und MACKAY beobachteten ebenfalls eine für die Bildung von NaGeH_3 zu hohe Wasserstoffentwicklung.

Die Weiterreaktion des Kaliumgermyls zum Dikaliumgermyl kann jedoch unterbunden werden, wenn man einen Unterschuß an Kalium bezw. Na-K-Legierung verwendet und bei tieferer Temperatur (-50° bis -12°) arbeitet (Versuch 23). Die Wasserstoffentwicklung entspricht dann genau dem theoretischen Wert für die Bildung von Germylkalium. Die Umsetzung der Lösung von KGeH_3 in Monoglym mit überschüssigem Methyljodid ergab eine 69,6 proz. Ausbeute an Methylgerman. Dieses wurde IR-spektroskopisch identifiziert.



Der Erhalt von weniger als 0,1 m Mol Monogerman deutet auf eine in geringem Maße stattfindende Ummetallierungsreaktion folgender Art hin :



Dampfdruckbestimmungen für das Methylgerman ergaben folgende Tensionsgleichung : $\log p$ (Torr) = $-1118,2/T + 7,578$ (Gültigkeitsbereich von -107° bis -73°). Diese stimmt genau mit der von E. AMBERGER und H. D. BOETERS (7, 7a) gefundenen, aber nur schlecht mit jener von J. E. GRIFFITHS und M. ONYSZCHUK (42) gefundenen Dampfdruckgleichung überein.

Da Alkylhalogenide nicht ammonolysieren sind Um =
setzungen von Alkylhalogeniden mit Alkaligermyl zur
Darstellung von Monoalkylgermanen auch in flüssigem
Ammoniak möglich, wie G. K. TEAL und C. A. KRAUS (43)
gezeigt haben. Sie setzten geringe Mengen an Methyl-,
Äthyl-, und Propylchlorid mit Natriumgermyl um und er =
hielten die entsprechenden Alkylgermane.

Das Arbeiten mit Lösungen von Germylkalium in
höheren Äthern bietet jedoch mehrere Vorteile gegenüber
dem Experimentieren mit Lösungen von Alkaligermynen
in flüssigem Ammoniak :

Einmal kann eine größere Menge an Kaliumgermyl dar =
gestellt werden. Nach den Erfahrungen von W. STOEGER (44)
können unter Laboratoriumsbedingungen bequem bis zu
45 m Mol KGeH_3 in einem Ansatz gewonnen werden. Weiter =
hin ist die Stabilität von Germylkalium in Monoglym
bei Zimmertemperatur zu erwähnen. Außerdem sind damit
Umsetzungen mit ammonolyseempfindlichen Halogeniden
zur Darstellung neuer Verbindungen möglich.

2.5.2 Reaktionen des Germylkaliums mit Trimethylchlor= silan

2.5.2.1 Umsetzung von GeH_3K mit einem Überschuß an Me_3SiCl in Monoglym

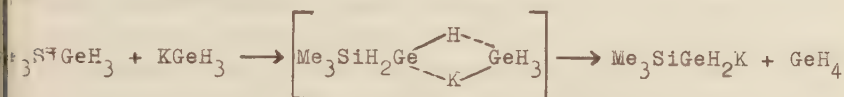
30 m Mol GeH_3K wurden mit 40 m Mol Me_3SiCl in 60 ml
Monoglym umgesetzt (Versuch 24). Als flüchtigstes Reak =
tionsprodukt wurden 4,9 m Mol Monogerman erhalten. Weiter =
hin fiel ein Substanzgemisch an, das Monoglym und, darin
gelöst, eine Verbindung enthielt, die eine Ge-H-Valenz =
schwingung aufwies. Ein ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches
zeigte neben den Signalen des Monoglyms und Trimethyl =
chlorsilans zwei weitere Peaks, deren Integrale sich wie
3 : 1 verhalten. Das Substanzgemisch war jedoch nicht
weiter mit Hilfe der HV-Technik aufzutrennen, da offen =
sichtlich die Dampfdrucke der Einzelbestandteile einander
zu ähnlich sind.

5.2.2 Deutung der Ergebnisse

Das IR-Spektrum des erhaltenen Substanzgemisches (Nachweis einer Ge-H-Bindung) und das ^1H -NMR-Spektrum beweisen, daß zwischen Germylkalium und Trimethylchlorsilan eine Kupplungsreaktion stattgefunden hat :



Die Isolierung von 4,5 m Mol Monogerman ist auf eine ähnl. wie in der Siliciumchemie stattfindende Ummetallierungsreaktion zurückzuführen :



Es handelt sich hierbei dürfte es sich um eine polare Vierzentrenreaktion handeln; mit gleitendem Austausch von Metall gegen Wasserstoff.

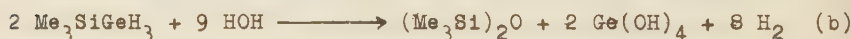
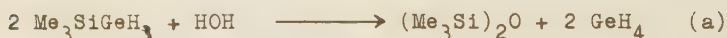
5.2.3 Umsetzung von GeH_3K mit Me_3SiCl in Diglym und Isolierung des Kupplungsproduktes

Als Lösungsmittel wurde hier Diglym verwendet, um die leichter flüchtigen Reaktionsprodukte gut davon abtrennen können. Bei der Umsetzung von GeH_3K mit einem Überschuß an Trimethylchlorsilan zeigte sich, daß Me_3SiCl und $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ durch HV-Kondensation nicht quantitativ zu trennen sind (Versuch 25). Deshalb wurde in diesem Falle mit einem stoffreichen Überschuß an Germylkalium gearbeitet.

30 m Mol Me_3SiCl wurden mit 35 m Mol GeH_3K in 60 ml Diglym zur Reaktion gebracht (Versuch 26). Es trat eine stoffreiche Ummetallierung ein, erkenntlich am starken Druckanstieg (Monogermanentwicklung). Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte konnten neben 15,3 m Mol Monogerman 21,3 proz. Ausbeute Germyltrimethylsilan erhalten werden.

2.5.2.4 Eigenschaften von Germyltrimethylsilan

Germyltrimethylsilan ist eine farblose Flüssigkeit. Sie gehorcht im Bereich von -9° bis $+21^{\circ}$ der Dampfdruckgleichung $\log p$ (Torr) = $-1528,6/T + 7,27372$. Im Gaszustand ist die Verbindung monomer. Eine gasvolumetrische Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Molgewicht von 152,0 (Theorie 148,8). Bei Zimmertemperatur ist die Verbindung stabil. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (7,558 P.P.M., 10,483 P.P.M.), deren Integrale sich wie 1 : 2,96 verhalten. Die Flüssigkeit wurde 9 Wochen im abgeschmolzenen Gefäß wässriger 2n HCl ausgesetzt. Danach ließ sich die Verbindung quantitativ zurückgewinnen. Möglicherweise ist dies auf die Unlöslichkeit in Wasser zurückzuführen. Denn bei Zugabe von Methanol tritt innerhalb von 3 Tagen Hydrolyse nach (a) (Hauptreaktion) bzw. (b) (Nebenreaktion) ein :



2.6 Reaktion von GeH_3K mit $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$

Zu 32 m Mol $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ in 15 ml Diglym wurden wie in Versuch 17 bei -60° 30 m Mol GeH_3K in 50 ml Diglym getropft (Versuch 27).

Die flüchtigen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

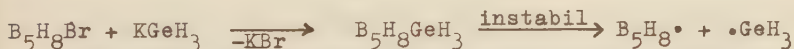
Tabelle 3: Flüchtige Reaktionsprodukte der Umsetzung von GeH_3K mit $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ (Versuch 27)

Produkt	Ausbeute (m Mol)	% bezogen auf ein = gesetztes Ge
GeH_4	11,1	36,9
MeGeH_3	0,7	2,4
Ge_2H_6	9,1	60,7
B_2H_6	8,2	
B_5H_9	8,5	
H_2	3,5	

2.6.1 Deutung der Ergebnisse

Zieht man in Betracht, daß der polymere Rückstand außer vielen anderen Banden nur eine C-H- und eine B-H-Valenzbande, aber nicht die Andeutung einer Ge-H-Bande aufweist, muß man folgern, daß alle Ge-Verbindungen in Form flüchtiger Hydride vorliegen. B_2H_6 und GeH_4 sind wegen ihrer ähnlichen Dampfdrucke mit Hilfe der HV-Technik nicht zu trennen. Es konnte nur die Summe der beiden Hydride bestimmt werden. Da jedoch 30 m Mol GeH_3K eingesetzt wurden und alle Ge-Verbindungen flüchtig sind, folgt durch Subtraktion der anderen flüchtigen Germaniumhydride vom eingesetzten GeH_3K , daß etwa 11,1 m Mol (36,9 proz.) GeH_4 gebildet wurden. Danach verbleiben für das Diboran eine Ausbeute von 8,2 m Mol. Die Bildung CH_3GeH_3 und Ge_2H_6 fordern die Existenz von GeH_3 -Radikalen während der Reaktion.

Im ersten Schritt der Reaktion entsteht 1-Germylpentaboran(9). Dieses ist jedoch wie die entsprechende Silylverbindung unbeständig und zerfällt in folgende Radikale :

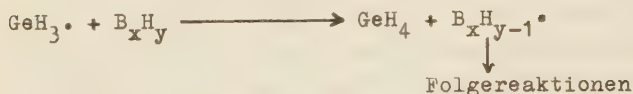


Das GeH_3 -Radikal ist jedoch weniger energiereich als das SiH_3 -Radikal und reagiert deshalb zu 60,7 proz. mit sich selbst :

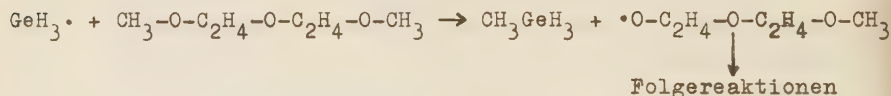


Dabei wird eine beträchtliche Menge an Bindungsenergie frei. GUNN und GREEN (38) geben für die Ge-Ge-Bindung eine Energie von 33,2 kcal/Mol an.

Ein weiterer Teil der GeH_3 -Radikale kann nun offensichtlich irgendwelchen, bei der Reaktion entstehenden Boranen ein Wasserstoffatom entreißen.



S. R. GUNN und L. G. GREEN (38) beschreiben die Ge-H-Bindungsenergie mit 69,0 kcal/Mol, während H. L. HUGGINS (45) 74,0 kcal/Mol dafür angibt. Die B-H-Bindungsenergie ist unter 2.3.3 bereits beschrieben. Es kann aber auch hierbei nicht ausgeschlossen werden, daß überschüssiges KGeH_3 mit intermediär entstandenen Boranen, die ein relativ acides Wasserstoffatom haben könnten, Ummetallierungen eingeht. Auch so ließe sich ein Teil der Monogermanentwicklung erklären. Der kleinste Teil der GeH_3 -Radikale reagiert mit dem Lösungsmittel:



Das $\text{GeH}_3 \cdot$ reagiert nun in viel kleinerem Ausmaß (2,4 proz.) mit dem Diglym als das $\text{SiH}_3 \cdot$ (13,3 proz.). Dies zeigt die geringere Reaktionsfähigkeit des GeH_3 -Radikals. Zur Lösung der C-O-Bindung ist nach K. S. PITZER (36) eine Energie von 79 kcal/Mol nötig, während bei der Bildung einer Ge-C-Bindung nach GAYDON nur 51 kcal/Mol frei werden. Es muß also bei obiger Reaktion eine beträchtliche Energiemenge aufgewendet werden. Durch Folgereaktionen des entstandenen Radikals $\cdot\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ wird wieder Energie frei. Diese Folgereaktionen wurden bereits bei der Umsetzung von SiH_3K mit $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ unter 2.3.3 diskutiert (u.a. Wasserstoffentwicklung). Wie unter 2.3.3 disproportionieren sich zum Teil die B_5H_8 -Radikale. Dabei entstanden im

Versuch 27 8,2 m Mol B_2H_6 und polymere Borane. Durch derartige Disproportionierungen kann ein Teil der Wasserstoffentwicklung erklärt werden.

Ein anderer Teil der B_5H_8 -Radikale reagiert unter Bildung von B_5H_9 (8,5 m Mol) und polymeren Boranen. Auch bei dieser Umsetzung könnte unter Umständen $B_{10}H_{16}$ entstanden sein, das aber durch HV-Technik kaum von Diglym abzutrennen wäre.

2.7 IR-spektroskopische Daten der neuen Silyl-
und Germylverbindungen

Die Schwingungen sind in Wellenzahlen angegeben (cm^{-1})

st = stark, s = schwach, m = mittelstark

$\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$	$\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$	$\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$
2979,7 st	2987,3 st	2965,6 st
2922,9 s	2980,7 m	2898,5 m
2139,5 st	2152,4 st	2053,4 st
1409,6 m	1410,4 m	1404,5 s
1253,3 st	1239,2 m	1256,3 st
1062,0 m	1006,0 s	1072,5 m
903,3 st	929,5 st	902,2 m
836,8 st	883,1 st	861,0 st
	822,1 st	843,5 st
702,6 m	756,4 s	788,5 st
617,5 m	672,1 m	696,2 m
498,2 m		

3. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

B.1. Allgemeines

B.1.1 Apparatur

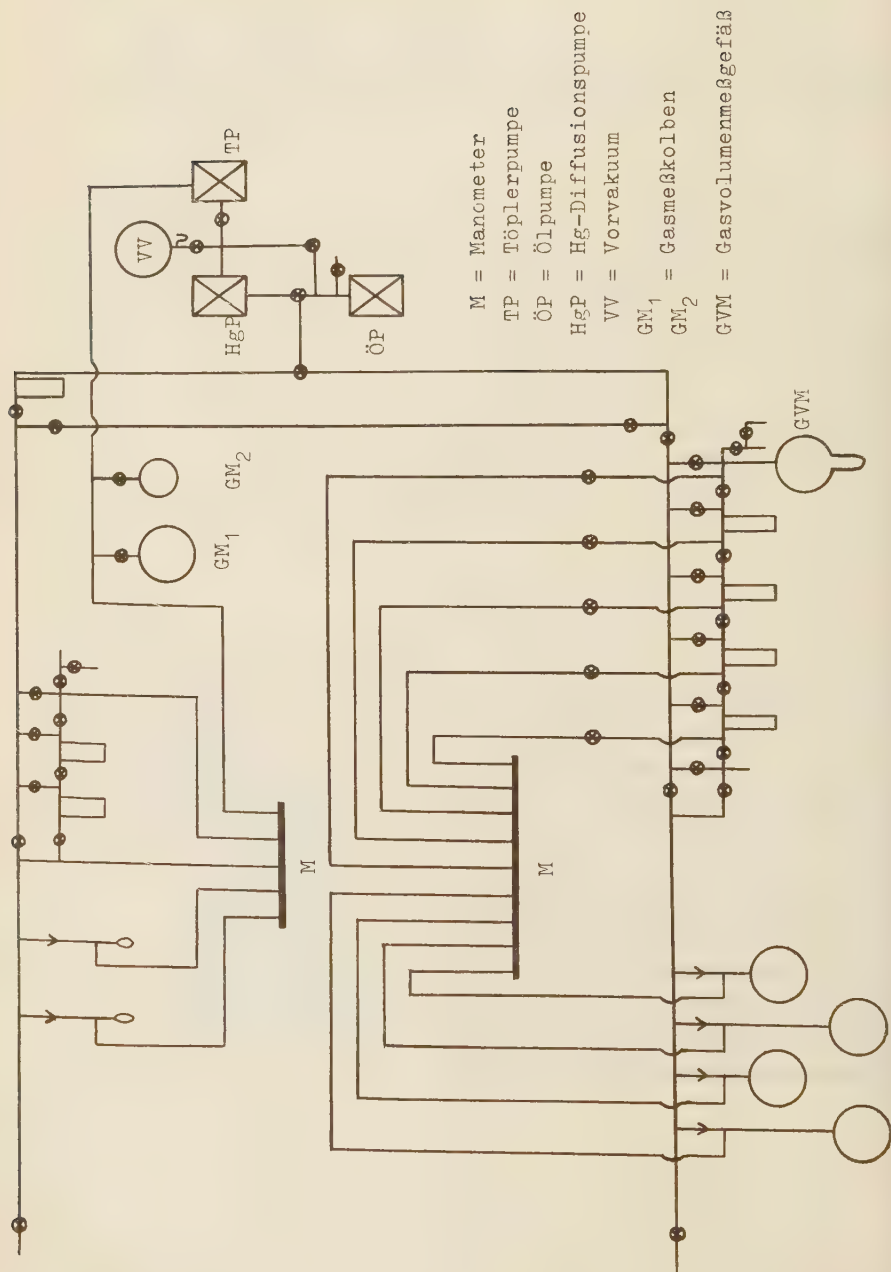
Für die Umsetzungen wurde in der in Abb.6 wiedergegebenen, geschlossenen Hochvakuumapparatur gearbeitet. Zusatzgeräte konnten über Schliffsätze nach Bedarf angeschlossen werden.

B.1.2 Reine Lösungsmittel

Monoglym und Diglym (Metallchemie Hamburg) wurden 1 Tag über frisch gemahlenem CaH_2 stehen gelassen, dann wurde unter Stickstoff K-Na-Legierung (5 : 1 Gewichtsanteile) zugegeben und 24 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Schließlich wurde unter N_2 -Atmosphäre auf Na und Benzophenon destilliert. Sauerstofffreie und trockene Äther färbten sich dabei blau. Aus einem mit Stickstoff gefüllten 1-l-Schlenkkolben wurden die benötigten Mengen unter Stickstoff in ein 100 ml Schlenkkölbchen pipettiert und im Hochvakuum von dort auf die zu lösende Substanz kondensiert.

B.1.3 Reiner Stickstoff als Schutzgas

Da die meisten, in dieser Arbeit verwandten Verbindungen sehr wasser- und luftempfindlich sind, war eine gut funktionierende Stickstoff-Reinigungsapparatur unerlässlich. Der aus der Bombe entnommene „nachgereinigte Stickstoff“ des Handels wurde zunächst durch bzw. über BTS-Katasysator geleitet, dann durch wässrige Chrom(II)-chloridlösung, gesättigte KOH-Lösung, konz. H_2SO_4 , über KOH-Plättchen und schließlich durch eine Schicht von P_2O_5 -Glaswolle. Zur Sicherheit war am Eingang in das Reinigungssystem ein Quecksilber-Überdruckventil angeschlossen. Am Ende der Fallenreihe gabelte sich die Leitung; beide Enden waren mit Durchgangshähnen versehen. So konnten gleichzeitig zwei Geräte gespült werden.



3.1.4 Kühlbäder

Folgende Kühlbäder wurden verwendet:

Methanol/festes CO ₂	bis -78°	
Methanol/flüssiges N ₂	bis -90°	mittels fl.N ₂ im
Petroläther/flüssiges N ₂	bis -110°	Kupfer-Finger
Propan/flüssiges N ₂	bis -175°	gekühlt

3.1.5 Ausgangsverbindungen

Monosilan stammte aus einer Bombe der Kalichemie Hannover. Es wurde von dort in die Hochvakuum-Apparatur gebracht. Es enthielt viel Wasserstoff. Dieser wurde über vier auf -196° gekühlte Fäden der Hochvakuum-Apparatur langsam abgezogen. Darauf wurde SiH₄ aus einem -165°-Bad fraktioniert und somit von schwerer flüchtigen, höheren Silanen abgetrennt und in einem 10 Liter-Kolben mit Stockventil aufbewahrt.

Silylkalium wurde nach den aus den Versuchen 1 bis 7 gewonnenen Erfahrungen hergestellt. Die erstmalige Darstellung gelang RING und RITTER (4) 1961.

Monogerman wurde nach W. JOLLY, J. E. DRAKE, R. RUDOLPH und T. WARTIK (46) gewonnen. Eine Lösung von 10 g KOH und 5 g GeO₂ in 125 ml Wasser wurde innerhalb von 30 Minuten unter strömenden Stickstoff von 150 Torr Druck zu 600 ml Eisessig getropft. Aus den flüchtigen Reaktionsprodukten, die in drei Fäden der Hochvakuum-Apparatur ausgefroren wurden, konnte CO₂ durch Passieren der Gase durch Ascarite und Magnesiumperchlorat entfernt werden. Monogerman wurde anschließend durch Kondensation aus einer auf -140° gekühlten Fäde isoliert. Es hat einen Dampfdruck von 181 Torr bei 111,6° (Literaturwert: 182 Torr). Die Ausbeute betrug meist 30 bis 33 mmol (Literaturwert : 30 mmol).

Germylkalium wurde nach den aus den Versuchen 22 und 23 erhaltenen Erfahrungen dargestellt.

Trimethylchlorsilan (Spende der Farbenfabriken Bayer AG. Leverkusen) wurde zur Reinigung über eine Kolonne des = stilliert. Die Fraktion von 75° bis 76° wurde verwendet (Literaturwert: 76°).

Trimethylbromgerman wurde nach J. SATGE (47) dargestellt. 30,6 g GeCl_4 wurden mit 13,6 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$ bei 300° 2 Tage im Bombenrohr umgesetzt. Erhalten wurden 27 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ mit einem Siedepunkt bei 10 Torr von 103° (Literaturwert: 102°). Dieses $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ wurde mit einem großen Überschuß an CH_3MgJ in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ wurde bei einem Siedepunkt von 181° destilliert (Literaturwert: 182°). Das so gewonnene $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ wurde in einer Lösung von Äthylbromid mit einer äquimolekularen Menge an Brom zu Brombenzol und Trimethylbromgerman ge = spalten. Letzteres hatte einen Siedepunkt von 113° (Literaturwert: 113° bis 114°).

Tetraphenylgerman wurde durch Zutropfen von 21,4 g Germanium = tetrachlorid in 250 ml Toluol zu 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in 500 ml Diäthyläther und anschliessendes Kochen am Rück = fluß hergestellt (48). Durch Auskristallisieren aus der Lösung in Toluol wurde es in 70 proz. Ausbeute isoliert. Der Schmelzpunkt betrug 334° (Literaturwert: $235,7^{\circ}$).

Germaniumtetrachlorid wurde durch Überleiten von trockenem Chlor über 30 g Germaniumpulver, das auf 180° bis 360° er = hitzt wurde, nach BRAUER (49) gewonnen. Der Siedepunkt betrug 85° bis 86° (Literaturwert: $85,2^{\circ}$ bis $85,8^{\circ}$).

Trimethylchlorstannan wurde durch Komproportionierung von Tetramethylstannan mit Tetrachlorstannan im Molverhältnis 3 : 1 nach K. A. KOTSCHESCHKOW (51) dargestellt. Durch Destillation bei 149° (13 Torr) wurde die Verbindung ge = reinigt (Literaturwert: 150° bei 13 Torr).

Tetramethylstannan wurde durch Umsatz von käuflichem SnCl_4 mit einem großen Überschuß an CH_3MgBr in Äther erhalten (50). Durch Destillation bei 76° (Literaturwert: 76°) ließ sich Tetramethylstannan in 68 proz. Ausbeute gewinnen.

Trimethylbromstannan wurde nach E. KRAUSE und A. v. ROSSE (52) durch Umsatz von Tetramethylstannan mit Brom im Molverhältnis 1 : 1 in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt. Der Siedepunkt betrug 164° (Literaturwert: 165°).

Trimethylbromplumban wurde nach R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH (23) durch Umsetzung von Tetramethylplumban mit Brom im Molverhältnis 1 : 1 erhalten.

Trimethylamin-alkan konnte durch Zugabe von 8 g Trimethylammoniumchlorid zu einer Lösung von 4 g Lithiumalanat in 60 ml Äther nach J. K. RUFF und M. F. HAWTHORNE (54) gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 7 g (Literaturwert: 7,3 g).

Trimethylamin-chloralkan wurde durch Umsatz von Trimethylamin-alkan mit Quecksilber(II)-chlorid im Molverhältnis 1 : 2,1 in Äther nach J. K. RUFF (53) in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt.

Brompentaboran(9) wurde nach einer Vorschrift von L. H. HALL, V. SUBBANNA und W. S. KOSKI (55) durch 24-stündigen Umsatz von 60 m Mol Brom mit 70 m Mol Pentaboran(9) bei 260° im abgeschmolzenen 1 l-Kolben erhalten. Durch Hochvakuum-Sublimation wurden 55 m Mol $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ isoliert.

Pentaboran(9) wurde nach L. V. McCARTY und P. A. Di GIORGIO (56) durch Pyrolyse von B_2H_6 im Wasserstoffstrom bei 260° und anschließende Reinigung durch Hochvakuum-Fraktionierung in 20 proz. Ausbeute gewonnen.

Borane wurde nach H. C. BROWN, P. F. STEHLE und A. TIERNEY (57) durch Umsetzung von 34,2 g NaBH_4 in 100 ml Diglym mit 170 ml $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in 90 proz. Ausbeute (13 l) gewonnen.

Dimethylchlorarsan kann gut nach B. WIEBB (58) durch Umsatz von 750 g Kaliumacetat mit 750 g Arsen(III)-oxid im 2 l-Durankolben bei 350° bis 450° und anschließendes Eintropfen der abdestillierenden Cadet'schen Flüssigkeit in eine Lösung von 1000 g hydratisiertes Eisen(III)-chlorid in 500 ml konz. HCl gewonnen werden. Nach Destillation des Flüssigkeitsgemisches entstanden 2 Schichten eines farblosen Destillats, deren untere Dimethylchlorarsan war. Gewonnen wurden 153 g (Literaturwert: 150 g) mit einem Siedepunkt von 107° bis 110° (Literaturwert: 106° bis 109°).

3.1.6 Analysenmethoden

Wasserstoff. Der durch verschiedene Hydrolysemethoden freigesetzte Wasserstoff wurde über eine Töplerpumpe in ein bekanntes Volumen gebracht. Zwei Kolben mit den Volumina 170,4 ml und 623,1 ml standen zur Messung zur Verfügung. Dazu kommt ein Leitungsvolumen von 76,0 ml. Außerdem muß noch ab 100 mm der Manometerskala ein Manometervolumen von 73,9 · h mm³ dazugerechnet werden. Der Wasserstoff wurde durch 3 Fallen, die durch fl. N₂ gekühlt wurden, geleitet und somit gereinigt.

Nach der Gleichung $n = \frac{P \cdot V}{760 \cdot R \cdot T}$ ließ sich die Mol-Menge an Wasserstoff errechnen.

n = Mol

P = Druck in Torr

V = Volumen in Liter

R = Gaskonstante = 0,082 $\frac{1 \cdot \text{Atm}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$

T = absolute Temperatur in °K

Silicium wurde nach Hydrolyse durch fünfmaliges Abrauchen des Rückstandes mit konz.HCl und Abfiltrieren des schwer = unlöslichen Niederschlages nach Aufnahme in verd.HCl als SiO_2 bestimmt.

Bestimmung der Molzahl von Gasen und niedrig siedenden Flüssigkeiten

Kondensierbare Gase oder Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck wurden in das 516,5 ml messende Volumenmeßgefäß eingefroren und dann durch Auftauen vollständig in den Gaszustand übergeführt. Als Zusatzvolumen muß noch ein Manometervolumen von $78,5 \cdot h \text{ mm}^3$ dazugerechnet werden. Die Ausrechnung der Molzahl erfolgt wie beim Wasserstoff nach der idealen Gasgleichung. Aus einer Wägung der Substanz kann auch das Molgewicht (ähnlich Dumas) ermittelt werden.

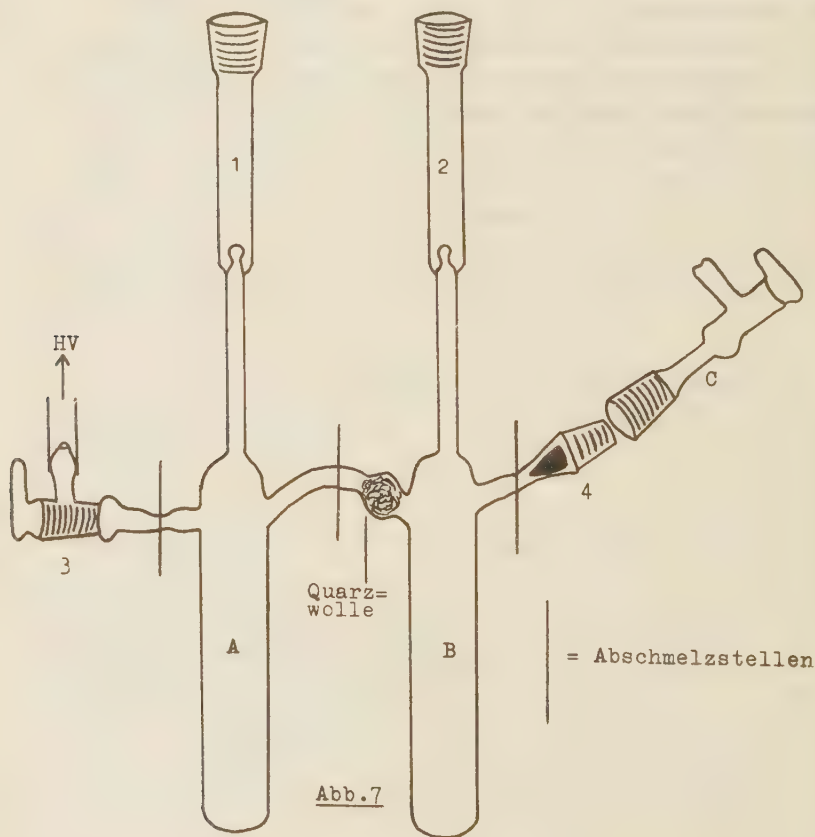
Versuche 1 bis 27

Versuch 1

Zweck. Darstellung einer Lösung von Silylkalium in Monoglym

Ansatz. 5,4 m Mol Monosilan, 15 ml Monoglym, 1 g Kalium

Durchführung. Die Reaktion wurde im unten gezeichneten Gefäß ausgeführt, das sich nach den Erfahrungen von R. M. KULA zur Darstellung von Silylkalium bewährt hatte.^{x)}



^{x)} Herrn A. OCHS danke ich bestens für die Anfertigung zahlreicher Glasgeräte.

Dieses Gefäß wurde über den Schiffschon Eckhahn 3 mit Hilfe eines PVC-Vakuumschlauches an die HV-Apparatur geschlossen. Auf den Kern 4 (14,5 mm) wurde die mit einem Schiffschon Eckhahn versehene Schliffkappe C gesetzt, und das Gefäß mit Hilfe der Quecksilberdampfpumpe evakuiert. Zur Entfernung der Wasserhaut an den Gefäßwänden wurden bei ziehender Quecksilberpumpe die beiden Schenkel A und B mit fächernder Gebläseflamme erhitzt. Daraufhin wurde das Gefäß mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gespült und unter strömenden Stickstoff die Schliffkappe C abgenommen. Durch den Kern 4 wurde eine Ampulle mit destilliertem Kalium und abgebrochener Glasspitze eingeführt und diese blieb an einer Verengung im Glasrohr hängen. Nach Aufsetzen der Schliffkappe C wurde evakuiert und das Kalium durch Erhitzen mit einer Gebläseflamme auf den Boden von Gefäß B geschmolzen. Der Kern 4 wurde dann abgeschmolzen. Über die HV-Apparatur wurden nun 15 ml über Benzophenon-Natrium getrocknetes Monoglym in den Schenkel B kondensiert. Im Volumenmeßgefäß für Gase wurde Monosilan abgemessen:

$$\begin{aligned} \text{Menge: } p &= 181,5 \text{ Torr, } v = 534,4 \text{ ml, } t = 16,5^{\circ} \\ n &= 5,4 \text{ m Mol SiH}_4 \end{aligned}$$

Diese 5,4 m Mol Monosilan wurden ebenfalls in den Schenkel B kondensiert und der Schiffschon Eckhahn 3 vom Gefäß abgeschmolzen. Das Gefäß wurde nun auf dem Dach hinter einer Schutzscheibe sich selbst überlassen. Das Kalium färbte sich zuerst schmutzig grün und dann schwarz. An seiner Oberfläche stiegen Gasblasen auf. Zum Schluß blieben noch Teilchen übrig. Außerdem schwammen in der Lösung weiße Teilchen von Kaliumhydrid. Nach 4 Wochen wurde der Inhalt aus dem Schenkel B durch Quarzwolle in den Schenkel A filtriert. Der Schenkel A wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Gefäß über das Zerschlagventil 2 mit 3 Fallen der HV-Apparatur, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden, verbunden.

Das Ventil wurde zerschlagen und der Wasserstoff mit Hilfe der Toeplerpumpe gemessen:

Menge: $p = 33,5$ Torr, $v = 921,4$ ml, $t = 21,2^\circ$
 $n = 1,4$ m Mol H_2

Nun wurde die Kühlung von A entfernt, bis der Inhalt ganz aufgetaut war. Darauf wurde wiederum mit flüssigem Stickstoff eingefroren und A durch Abschmelzen des Verbindungsrohres von B getrennt. Die Inhalte der 3 Fallen wurden vereinigt. Monosilan wurde aus einer auf -165° gekühlten Falle (fl. Propan) fraktioniert und im Meßvolumen abgemessen:

Menge: $p = 13,5$ Torr, $v = 519,9$ ml, $t = 20,0^\circ$
 $n = 0,4$ m Mol zurückgemessenes SiH_4

Es hatten sich also $5,0$ m Mol Monosilan zu Silylkalium umgesetzt.

Ergebnis. Eine kleine Menge Silylkalium wurde dargestellt.

Versuch 2

Zweck. Umsetzung von Silylkalium in Monoglym mit Methyljodid als Nachweis für das Vorliegen von SiH_3K

Ansatz. $5,0$ m Mol Silylkalium, 15 ml Monoglym, 1 ml (15 m Mol) Methyljodid

Durchführung. Das Gefäß A aus Versuch 1 wurde an die HV-Apparatur geschlossen und das Zerschlagventil geöffnet. Auf die Lösung von $5,0$ m Mol Silylkalium in 15 ml Monoglym wurde 1 ml (15 m Mol) über P_2O_5 getrocknetes und davon abdestilliertes Methyljodid kondensiert. Die Reaktion wurde nun 4 Stunden lang bei -50° gehalten. Dabei entwickelte sich ein kondensierbares Gas. Zugleich fiel aus der Lösung ein farbloser Niederschlag, der qualitativ als KCl bestimmt wurde.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 45 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (Rückstand an KCl)
Falle I, -76° (Monoglym)
Falle II, -167° (Methylsilan, wenig Monoglym)
Falle III, -196° (Monosilan)
Menge: $p = 14,5$ Torr, $v = 520,8$ ml, $t = 20,2^\circ$
 $n = 0,7$ m Mol SiH_4 (14% bez.auf SiH_3K)

SiH_4 wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -65° (wenig Monoglym)
Falle II, -113° (wenig Monoglym)
Falle III, -196° (Methylsilan)
Menge: $p = 63,0$ Torr, $v = 523,9$ ml, $t = 19,9^\circ$
 $n = 1,8$ m Mol CH_3SiH_3 (32% bez.auf SiH_3K)

Methylsilan wurde IR-spektroskopisch nach E. AMBERGER
(59) bestimmt.

Ergebnis. Methylsilan wurde gebildet und damit das
Vorliegen von Silylkalium bewiesen.

Versuch 3

Zweck. Darstellungsversuch von $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$

Ansatz. 5,2 m Mol SiH_3K , 5,0 m Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 15 ml Diglym

Durchführung. Wie in Versuch 1 wurden zunächst in 15 ml
Monoglym 1 g Kalium mit Monosilan zur Reaktion gebracht.

Menge: $p = 179,0$ Torr, $v = 533,3$ ml, $t = 17,2^\circ$
 $n = 5,3$ m Mol SiH_4

Nach 20 Tagen war die Reaktion beendet, und nicht reagiertes
Monosilan wurde zurückgemessen.

Menge: $p = 4,5$ Torr, $v = 516,9$ ml, $t = 19,7^\circ$
 $n = 0,1$ m Mol zurückgemessenes SiH_4

Für den Versuch standen also 5,2 m Mol SiH_3K zur Verfügung.

Da Trimethyldisilan unter Umständen einen ähnlichen Dampf = druck wie Monoglym haben könnte, wurde die Reaktion in Diglym ausgeführt. Beim Abkondensieren des Monoglyms blieben gelbliche Kristalle zurück, die sich allmählich dunkler färbten. 11 Stunden lang wurden sodann 15 ml Diglym auf die Kristalle kondensiert. Diese lösten sich jedoch nicht mehr vollständig auf. 5 m Mol (540 mg) Trimethylchlorsilan wurden auf diese Lösung kondensiert. Das Reaktionsgefäß wurde nun auf -40° gehalten. Heftiges Schäumen setzte ein. Nach etwa 30 Minuten war die gelbe Farbe des Silylkaliums verschwunden. Sichtbar war nur noch ein farbloser Niederschlag, der zum Schluß als KCl identifiziert wurde.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 40 Min.)

- Reaktionsgefäß, 20° (farbloser Rückstand von KCl)
Falle I, -75° (Diglym, Substanzen mit H-Si-Bindungen)
Falle II, -165° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)
Falle III, -196° (Monosilan)
Menge: $p = 29,0$ Torr, $v = 521,6$ ml, $t = 20,1^{\circ}$
 $n = 0,9$ m Mol SiH_4 (17,3% bez. auf SiH_3K)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 40 Min.)

- Falle I (Inhalt A I + A II), 20° (leer)
Falle II, -47° (Diglym)
Falle III, -95° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)
Falle IV, -196° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Die Kondensate aus den Fallen III und IV der Fraktionierung B zeigten ein identisches IR-Spektrum mit einer H-Si-Valenz = schwingung. Ein ^1H -NMR-Spektrum wies jedoch zahlreiche Protonensignale auf, ein Zeichen dafür, daß es sich um ein Substanzgemisch handelte. Eine weitere Auftrennung gelang wegen der geringen Substanzmenge nicht.

Ergebnis. $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$ konnte nicht isoliert werden.

Versuch 4

Zweck. Umsatz einer großen Menge SiH_3K mit einer großen Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, um Reaktionsprodukte besser voneinander trennen zu können.

Ansatz. 37 m Mol SiH_3K , 10 ml Diglym, 27,5 m Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Durchführung. Im Rahmen dieses Versuches wurde eine Verbesserung zur Darstellung von Silylkalium erzielt. In Abweichung zu Versuch 1 wurde nicht reines Kalium in den Schenkel B des Reaktionsgefäßes geschmolzen, sondern mit Hilfe einer Injektionsspritze mit langer Nadel jeweils 1 g flüssige Na-K-Legierung in den Schenkel befördert. Es wurden 3 Ansätze verschiedener, jedoch größerer Mengen Monosilan nebeneinander reagieren gelassen. In jedem der Fälle war die Reaktion in 14 Tagen beendet. Monosilan konnte in keinem der Fälle mehr zurückgemessen werden. Als Lösungsmittel wurden jeweils 30 ml Monoglym verwendet.

Menge 1: $p = 270,0$ Torr, $v = 540,3$ ml, $t = 18,4^\circ$

$$\underline{n_1 = 8,0 \text{ m Mol SiH}_4}$$

Menge 2: $p = 468,0$ Torr, $v = 554,9$ ml, $t = 25,0^\circ$

$$\underline{n_2 = 14,0 \text{ m Mol SiH}_4}$$

Menge 3: $p = 493,5$ Torr, $v = 557,1$ ml, $t = 20,7^\circ$

$$\underline{n_3 = 15,0 \text{ m Mol SiH}_4}$$

Aus allen Gefäßen wurde das Monoglym herauskondensiert. In das Gefäß 1 wurden 10 ml Diglym und dann 27,5 m Mol (29,8 g) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ einkondensiert. Es setzte eine stürmische Reaktion ein. Nach 15 Minuten war diese beendet. Alle flüchtigen Produkte wurden nun in das Gefäß 2 kondensiert und dort ebenfalls zur Reaktion gebracht. Schließlich wurde noch alles in das Gefäß 3 befördert. Hier herrschte ein beträchtlicher Überschuß an SiH_3K , um alles $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ abreagieren zu lassen.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 4 Stdn. 50 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -40° (Diglym, schwerflüchtige Ver =
bindungen mit H-Si-Banden)

Falle II, -196° (SiH₄, Substanz mit H-Si-Bindung)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -170° (Substanz mit H-Si-Bindung)

Falle II, -196° (SiH₄)

Menge: p = 319,5 Torr, v = 543,7 ml, t = 17,8°

n = 9,6 m Mol SiH₄ (34,9% bez. auf (CH₃)₃SiCl)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt B I), -40° (leer)

Falle II, -100° (leer)

Falle III, -196° (Substanz mit H-Si-Bindung)

Menge: p = 136,0 Torr, v = 529,7 ml, t = 21,7°

n = 3,9 m Mol Substanz mit H-Si-Bindung

Von dieser Substanz, deren IR-Spektrum eine H-Si-Bindung zeigt, wurden nun Dampfdrucke gemessen.

Tabelle 4: Dampfdrucke der isolierten Verbindung

p (Torr)	126	85,2	34,5	12	5444
t°	-34,0	-45,3	-58,5	-74,7	<u>-80</u>

Die Werte der Dampfdruckkurve stimmen nun fast genau mit denen des Trimethylsilans überein.

Molekulargewichtsbestimmung:

Zur MG-Bestimmung wurden die gesamten 3,9 m Mol Substanz verwendet.

Gefäß mit Substanz: 48,0256 g

Gefäß leer: 47,7300 g

Einwaage: 295,6 mg

Molekulargewicht gemessen: 75,5

Molekulargewicht Me₃SiH : 74,0

Ein ¹H-NMR-Spektrum schließlich zeigte, daß es sich um ein etwa 98 proz. Trimethylsilan handelte.

Der schwerflüchtige Anteil der ersten Trennung wurde IR-spektroskopisch untersucht. Er enthielt Diglym und mindestens noch eine Substanz, die eine H-Si-Valenzbande zeigte. Das schwerflüchtige Gemisch konnte jedoch durch HV-Kondensation nicht aufgetrennt werden.

Ergebnis. Anstatt des gewünschten Kupplungsproduktes konnten nur Monosilan und Trimethylsilan isoliert werden.

Versuch 5

Zweck. Umsatz von SiH_3K mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in Dimethyläther, um das leichtflüchtige Lösungsmittel von Reaktionsprodukten abtrennen zu können.

Ansatz. 28,7 m Mol SiH_3K , 25,5 m Mol (2,77 g) Trimethylchlorosilan, 70 ml Dimethyläther

Durchführung. 28,7 m Mol SiH_3K in 50 ml Monoglym wurden in 15 Tagen dargestellt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 70 ml Dimethyläther, der 14 Stunden lang über Lithiumalanat getrocknet wurde, auf das feste SiH_3K kondensiert. Daraufhin wurden noch 25,5 m Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ aufkondensiert. Mit Hilfe eines Bades aus Methanol und Trockeneis wurde das Reaktionsgefäß auf -78° erwärmt. Es entwickelte sich 90 Minuten lang langsam Gas, wie ein Quecksilbermanometer der HV-Apparatur anzeigte. Beim Abkühlen auf -196° verblieben 8 Torr Druck eines nicht kondensierbaren Gases (H_2 ?). Dieses wurde durch die Oelpumpe abgezogen.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 40 Min.)

Reaktionsgefäß, -170° (Dimethyläther, Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Falle I, -196° (Monosilan)

Menge: $p = 242,5$ Torr, $v = 538,0$ ml, $t = 22,7^\circ$

$n = 7,1$ m Mol SiH_4 (24,7% bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 3 Stdn.)

Reaktionsgefäß, -115° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Falle I, -196° (Dimethyläther)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 3 mal je 30 Min.)

Reaktionsgefäß, -113° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Falle I, -196° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Das IR-Spektrum jeder der 3 Fraktionen wies eine H-Si-Valenzbande auf. In untenstehender Tabelle wurden die Dampfdrucke verglichen, die bei konstanter Temperatur mit zunehmender Kondensationsdauer kontinuierlich abnehmen.

Tabelle 5: Dampfdruckabhängigkeit von der Kondensationsdauer bei den Reaktionsprodukten der Umsetzung von Silylkalium mit Trimethylchlorsilan in Dimethyläther

Fraktion	t°	p (Torr)
1	-58,7	196
2	-58,7	178
3	-58,7	138

Fraktionierung D (Kondensationsdauer 2 mal je 30 Min.)

Reaktionsgefäß, -78° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Falle I, -196° (Substanzen mit H-Si-Bindungen)

Tabelle 6: Dampfdruckabhängigkeit obiger Reaktionsprodukte bei weiterer Fraktionierung

Fraktion	t°	p (Torr)
1	-55,2	23,5
2	-55,2	18,5

Wiederum zeigten die IR-Spektren jeder Fraktion das Vorhandensein von H-Si-Valenzbanden. Die Fraktionen waren jedoch nicht identisch, wie die Dampfdrucke bewiesen. Eine Dampfdruckmessung des Dimethyläthers wies

einen zu hohen Wert auf. Der Äther war also verunreinigt, was zu unerwünschten Reaktionen führte.

Ergebnis. Der Dimethyläther als Lösungsmittel war verunreinigt und führte zu unerwünschten Nebenreaktionen.

Versuch 6

Zweck. Isolierung von 1,1,1-Trimethyldisilan durch verbesserte Umsetzungstechnik von Silylkalium mit Trimethylchlorsilan

Ansatz. 22,1 m Mol SiH_3K , 20 m Mol (2,17 g) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 70 ml Monoglym

Durchführung.

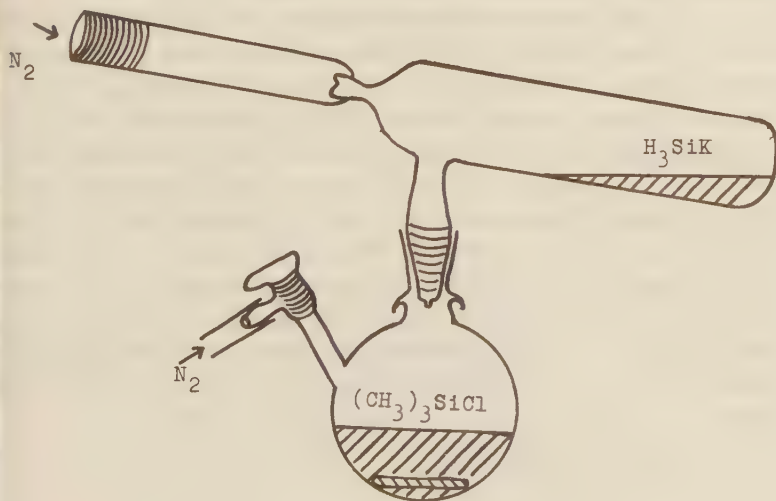


Abb. 8

In diesem Versuch wurde eine Verbesserung am Silylkaliumgefäß vorgenommen. Der Schenkel A in Abbildung 7 des Versuches 1 erhielt seitlich einen 14,5 mm Schliffkern, an dem eine Glasspitze angeblasen war. Dadurch konnte nun die Lösung des SiH_3K zum Halogenid zugetropft werden. Es wurden 22,1 m Mol SiH_3K in 50 ml Monoglym dargestellt. Ein 150 ml Schlenkkölbchen wurde durch einen Vakuum-PVC-Schlauch mit der HV-Apparatur verbunden. Ebenso das Silylkaliumgefäß mit der Schliffhülse am Zerschlagventil über ein Kern-Olivenstück. Dieses Gefäß enthielt außerdem noch den Schliffkern mit der Glasspitze (Abb.8).

In das verschlossene Stickstoffkölbchen, das noch einen Teflonmagnetrührer beinhaltete, wurden 20 m Mol Trimethylchlorsilan und 20 ml Monoglym kondensiert. Der Inhalt des Silylkaliumgefäßes wurde nun ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach dem Evakuieren der Zuleitungen wurde das Zerschlagventil geöffnet, und in beide Gefäße wurde über die HV-Apparatur gereinigter und getrockneter Stickstoff geleitet. Die Glasspitze wurde daraufhin ab = gebrochen, und der Kern des Silylkaliumgefäßes mit der Hülse des Stickstoffkölbchens verbunden. Als nächstes wurde der Stickstoff mit der Oelpumpe abgezogen. Dann wurde aufgetaut, kräftig gerührt und bei 20° durch Neigen der Anlage die Silylkaliumlösung langsam in die Trimethylchlorsilanlösung eingetropft. Sofort fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach 30 Minuten war alles zuge = tropft. 2 Stunden lang wurde noch bei 20° gerührt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 30 Min.)

Reaktionsgefäß,	20° (fester weißer Rückstand)
Falle I,	-78° (Monoglym)
Falle II,	-170° (Trimethyldisilan, wenig Monoglym)
Falle III,	-196° (Monosilan)

Menge: $p = 176,5$ Torr, $v = 532,6$ ml, $t = 20,3^\circ$

$n = 5,1$ m Mol SiH_4 (25,5% bez.auf Me_3SiCl)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 90 Min.)

Falle I (Inhalt A II),	20° (leer)
Falle II,	-78° (Monoglym)
Falle III,	-196° (Trimethyldisilan, wenig Monoglym)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt B III),	-60° (Monoglym)
Falle II,	-78° (Spuren von Monoglym)
Falle III,	-196° (reines $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$)

Menge: p = 28,0 Torr, v = 520,8 ml, t = 19,1°
n = 0,8 m Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiSiH}_3$ (4,0% bez.auf Me_3SiCl)

Ein ^1H -NMR- und ein IR-Spektrum wurden aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde in benzolischer Lösung aufgenommen. Außer dem Benzolsignal waren zwei scharfe Peaks vorhanden, deren Integrale sich wie 3,05 : 1 verhielten. Ein Beweis dafür, daß es sich um 1,1,1-Trimethyldisilan, das gewünschte Kupplungsprodukt handelte.

Um noch schwerer flüchtige Folgeprodukte zu erhalten, wurde nun bei -40° 6 Stunden lang das Monoglym abkondensiert. Es verblieben 367 mg einer farblosen Flüssigkeit. Von dieser wurden nun ebenfalls ein ^1H -NMR- und ein IR-Spektrum aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte einen schwach aufgespaltenen Methylprotonenpeak. Davon erschien nur ein einziges Integral mit einer Höhe von 20,95 cm. Außerdem waren zwei weitere scharfe Signale vorhanden, deren Integrale 1,60 cm und 0,25 cm maßen. Multipliziert man nun das erste davon mit 9 und das zweite mit 27 und addiert die beiden Produkte, so erhält man die Zahl 21,15. Diese stimmt nun mit dem Wert des ersten Integrals gut überein. Ein Beweis dafür, daß es sich bei der vorliegenden Flüssigkeit um ein Gemisch von Bis-trimethylsilyl-silan und Tris-trimethylsilyl-silan handelt.

IR-spektroskopische Daten des Gemisches:

st = stark	2990,4 cm^{-1}	st
schw = schwach	2930,8 cm^{-1}	st
m = mittel	2105,3 cm^{-1}	st
	1450,1 cm^{-1}	schw
	1405,4 cm^{-1}	st
	1308,2 cm^{-1}	schw
	1244,7 cm^{-1}	st
	914,9 cm^{-1}	st
	844,9 cm^{-1}	m
	723,2 cm^{-1}	m

Ergebnis. 1,1,1-Trimethyldisilan wurde isoliert.

Versuch 7

Zweck. Ausbeuteverbesserung an 1,1,1-Trimethyldisilan durch Eintropfen von SiH_3K -Lösung in einen Überschuß an Trimethylchlorsilan

Ansatz. 30 m Mol SiH_3K , 45 m Mol (4,9 g) Me_3SiCl , 60 ml Diglym

Durchführung. Wie im vorhergehenden Versuch wurden innerhalb von 35 Minuten 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym zu 45 m Mol Me_3SiCl in 10 ml Diglym bei 20° zugetropft. Weitere 30 Min. lang wurde noch gerührt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 9 Stdn.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -40° (Diglym)

Falle II, -196° ($\text{SiH}_4, \text{Me}_3\text{SiSiH}_3, \text{Me}_3\text{SiCl}$)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt A II), 20° (leer)
 Falle II, -165° ($\text{Me}_3\text{SiSiH}_3, \text{Me}_3\text{SiCl}$)
 Falle III, -196° (SiH_4)
 Menge: $p = 165,0$ Torr, $v = 532,3$ ml, $t = 21,6^{\circ}$
 $n = 4,8$ m Mol SiH_4 (16,0% bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 45 Min.)

Falle I (Inhalt B II), -80° (Me_3SiCl)
 Falle II, -196° ($\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$)
 Menge: Gefäß mit Substanz: 61,0181 g
 Gefäß leer 60,0064 g
 $n = 1,0117$ g = 9,7 m Mol $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$
 (32,3% bez.auf SiH_3K)

Es mußten nun noch weitere Daten des $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$ bestimmt werden.

Tabelle 7: Dampfdrucke von 1,1,1-Trimethyldisilan

t°	p (Torr) gemessen	p (Torr) berechnet
-54,0	7,9	7,9
-36,8	19,0	20,0
-24,1	33,5	33,4
+14,2	161,0	161,0

Zwischen -54° und $+14^{\circ}$ gilt also für 1,1,1-Trimethyldisilan folgende Dampfdruckgleichung: $\log p$ (Torr) = $-1204,70/T + 6,39840$.

Gasvolumetrische Molekulargewichtsbestimmung

Menge: $p = 53,5$ Torr, $v = 523,1$ ml, $t = 19,0^{\circ}$
 $n = 1,53$ m Mol eingemessenes $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$

Einwaage: 160,3 mg $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$

Molekulargewicht $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$

gemessen: 104,4

berechnet: 104,3

Hydrolyse:

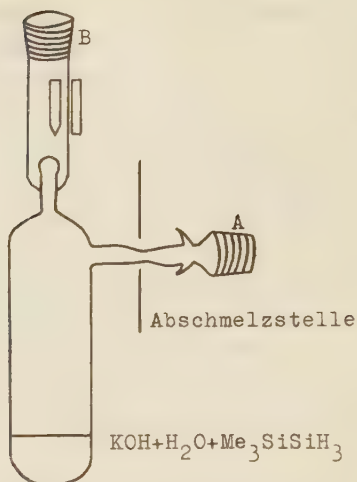


Abb. 9

Die Hydrolyse wurde in einem 50 ml Gefäß, wie es in Abb. 9 wiedergegeben ist, vorgenommen. Durch den 14,5 mm Schliffkern A des Gefäßes wurden 10 ml wässrige KOH-Lösung in dieses gefüllt. Schliffkern A wurde dann mit der HV-Apparatur verbunden. Die KOH-Lösung wurde mit Hilfe eines fl. N_2 -Bades eingefroren und das Hydrolysegefäß evakuiert.

Trimethyldisilan wurde gasvolumetrisch eingemessen und der Schliff A abgeschmolzen. Nach 7-tägigem Stehen bei 20° wurde das Gefäß über die 14,5 mm Schliffhülse B mit der HV-Apparatur verbunden und das Gefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nach dem Evakuieren wurde das Zerschlagventil geöffnet und der bei der Hydrolyse entstandene Wasserstoff getoeplert:

Menge 1 = Menge der eingemessenen Substanz

Menge 2 = Menge des bei der Hydrolyse entstandenen Wasserstoffs

Menge 1: $p = 24,5$ Torr, $v = 520,6$ ml, $t = 19,5^\circ$
 $n = 0,7$ m Mol eingemessenes $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$

Menge 2: $p = 57,0$ Torr, $v = 875,7$ ml, $t = 21,7^\circ$
 $n = 2,7$ m Mol zurückgemessenes H_2
(Theorie $2,8$ m Mol)

$\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$ hydolysiert also nach folgender Gleichung:



Ergebnis. Der Überschuß an Me_3SiCl bei der Umsetzung mit SiH_3K bewirkte eine Ausbeuteverbesserung an $\text{Me}_3\text{SiSiH}_3$.

Versuch 8

Zweck. Umsetzungsversuch von SiH_3K mit Me_3SiCl ohne Lösungsmittel um Reaktionsprodukte leichter auftrennen zu können

Ansatz. 15 m Mol SiH_3K , 15 m Mol ($1,6$ g) Me_3SiCl

Durchführung. 15 m Mol SiH_3K wurden in 30 ml Monoglym dargestellt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieben als Rückstand gelbliche Kristalle. 15 m Mol ($1,6$ g) Me_3SiCl wurden darauf kondensiert. Nach dem Auftauen entfärbten sich die gelblichen Kristalle sofort. Es wurde 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur gehalten. Ein IR-Spektrum der Flüssigkeit zeigte keine Andeutung einer H-Si-Valenzbande, sondern nur die Banden des Trimethylchlorsilans. Eine meßbare Umsetzung fand also nicht statt.

Ergebnis. Trimethylchlorsilan zeigte mit Silylkalium ohne Lösungsmittel keine merkliche Umsetzung.

Versuch 9

Zweck. Umsetzung von SiH_3K mit Me_3GeBr in Monoglym, um das Kupplungsprodukt $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 20 m Mol (3,95 g) Me_3GeBr , 22 m Mol SiH_3K ,
32 ml Monoglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 20 m Mol Me_3GeBr in 2 ml Monoglym wurden bei 20° unter kräftigem Rühren 22 m Mol Silylkalium in 30 ml Monoglym getropft. Die Zutropfdauer betrug dabei 45 Minuten. Während des Zutropfens fiel ein farbloser Niederschlag aus der Lösung. Zugleich war ein ständiger Druckanstieg über der Lösung zu beobachten.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 55 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)
Falle I, -78° (Monoglym, Substanz mit H-Ge- und H-Si-Bindungen)
Falle II, -165° (etwas Monoglym, Substanz mit H-Ge- und H-Si-Bindungen)
Falle III, -196° (SiH_4)
Menge: $p = 285,0$ Torr, $v = 540,8$ ml, $t = 22,0^\circ$
 $n = 8,4$ m Mol SiH_4 (42,0% bez. auf Me_3GeBr)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 12 mal je 1 Std.)

Falle I (Inhalt A I + A II), -60° (Monoglym)
Falle II, -196° (Monoglym, Substanzen mit H-Ge- und H-Si-Bindungen)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 13 Stdn.)

Falle I (Inhalt B II), -78° (Monoglym, Substanzen mit H-Ge- und H-Si-Bindungen)
Falle II, -196° (Monoglym, Substanzen mit H-Ge- und H-Si-Bindungen)

Trotz der langen Kondensationszeit bei der Fraktionierung C ging in die Falle II nur wenig Substanz. Ein IR-Spektrum derselben zeigte neben vielen Banden sowohl diejenigen des Monoglyms als auch weiterhin diejenigen einer H-Si- und einer H-Ge-Verbindung. Eine weitere Auftrennung konnte nicht erzielt werden.

Ergebnis. Silylkalium hat sich mit Trimethylbromgerman in Monoglym umgesetzt. Das Kupplungsprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden.

Versuch 10

Zweck. Umsetzung von SiH_3K mit Me_3GeBr in Diglym, um $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ als leichter flüchtiges Produkt isolieren zu können.

Ansatz. 23 m Mol SiH_3K , 50 m Mol (9,9 g) Me_3GeBr , 50 ml Diglym

Durchführung. Zu 50 m Mol Trimethylbromgerman wurden unter kräftigem Rühren bei 20° 23 m Mol Silylkalium in 50 ml Diglym zugetropft. Das Zutropfen dauerte 50 Minuten.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 2 Stdn.40 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer teilweise polymerer Rückstand)

Falle I, -40° (Diglym)

Falle II, -70° (leer)

Falle III, -196° ($\text{SiH}_4, \text{CH}_3\text{SiH}_3, \text{Me}_3\text{GeH}, \text{Me}_3\text{GeSiH}_3$)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt A III), -165° ($\text{CH}_3\text{SiH}_3, \text{Si}_2\text{H}_6, \text{Me}_3\text{GeH}, \text{Me}_3\text{GeSiH}_3$)

Falle II, -196° (SiH_4 , Spuren von CH_3SiH_3)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt B II), -165° (Spuren von CH_3SiH_3)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: p = 196,0 Torr, v = 534,3 ml, t = $18,5^\circ$

n = 5,8 m Mol SiH_4 (16,0% bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung D (Kondensationsdauer 45 Min.)

Falle I (Inhalt B I), -78° (leer)

Falle II, -110° ($\text{Me}_3\text{GeH}, \text{Me}_3\text{GeSiH}_3$)

Falle III, -196° ($\text{CH}_3\text{SiH}_3, \text{Si}_2\text{H}_6$)

Menge: p = 68,0 Torr, v = 524,4 ml, t = $19,0^\circ$

n = 2,0 m Mol $\text{CH}_3+\text{Si}_2\text{H}_6$ (etwa 10% bez.auf SiH_3K)

Das Gemisch wurde IR-spektroskopisch nach E. AMBERGER (59) als ein etwa äquimolekulares Gemisch aus Methylsilan und Disilan identifiziert.

Fraktionierung F (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt D II), -78° (leer)

Falle II, -78° ($\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$)

Falle III, -196° (Me_3GeH , wenig $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$)

Der Inhalt aus Falle III erwies sich ^1H -NMR-spektroskopisch als Trimethylgerman mit etwas Silyltrimethylgerman.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Substanz aus Falle II weist zwei scharfe Protonensignale auf, deren Integrale sich wie 3,02 : 1 verhalten; ein guter Beweis für das Vorliegen des Kupplungsproduktes $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$.

Die Menge an $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ aus Falle II wurde durch Wägung bestimmt.

Menge: Gefäß mit Substanz: 60,4074 g

Gefäß leer: 60,0652 g

$0,3422 \text{ g} = 2,3 \text{ m Mol } \text{Me}_3\text{GeSiH}_3$
(10,0% bez.auf SiH_3K)

Gasvolumetrische Molekulargewichtsbestimmung

Menge: $p = 51,0 \text{ Torr}$, $v = 522,9 \text{ ml}$, $t = 19,4^\circ$

$n = 1,5 \text{ m Mol}$ eingemessenes $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$

Einwaage: 0,2124 g $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$

Molekulargewicht $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$

gemessen: 145,8

berechnet: 148,8

Tabelle 8: Dampfdrucke von $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$

t°	$p \text{ (Torr) gemessen}$	$p \text{ (Torr) berechnet}$
-10,9	24,5	24,6
± 0	44,5	44,5
+12,7	83,5	82,2

Die Dampfdrucke gehorchen zwischen -11° und $+13^{\circ}$ folgender Gleichung: $\log p \text{ (Torr)} = -1644,56/T + 7,66734$

Analysen. Hydrolyse wurde in einem abgeschmolzenen Gefäß ausgeführt, wie es in Abb.9 wiedergegeben ist. In diesem Falle wurde ein Gemisch aus wässriger 2n KOH und Methanol zur Zersetzung verwendet (15 ml).

Menge: $p = 54,0 \text{ Torr}$, $v = 523,0 \text{ ml}$, $t = 13,3^{\circ}$
 $n = 1,6 \text{ m Mol eingemessenes } \text{Me}_3\text{GeSiH}_3$

Der bei der Hydrolyse entstandene Wasserstoff wurde nach 3 Tagen getöplert.

Menge: $p = 132,0 \text{ Torr}$, $v = 882,3 \text{ ml}$, $t = 21,7^{\circ}$
 $n = 6,3 \text{ m Mol } \text{H}_2 \text{ (Theorie } 6,4 \text{ m Mol)}$

Der hydrolysierte Inhalt wurde auf einer Porzellanschale 5 mal mit konz.HCl bis zur Trockne eingedampft, abfiltriert und im Platintiegel zu SiO_2 verglüht.

SiO_2 -Gewicht: 0,0910 g

<u>Siliciumgehalt $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$</u>	
gefunden: 17,87%	berechnet: 18,88%

$\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ hydrolysiert also quantitativ nach:



Ergebnis. $\text{Me}_3\text{GeSiH}_3$ konnte isoliert werden.

Versuch 11

Zweck. Umsetzung von Me_3SnCl mit SiH_3K in Diglym um $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 65 m Mol (13 g) Me_3SnCl , 31 m Mol SiH_3K , 60 ml Diglym

Durchführung. Zu 65 m Mol Me_3SnCl , die in 10 ml Diglym gelöst waren, wurde unter Rühren bei 20° eine Lösung von 31 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym zugetropft. Von Anfang an war am Manometer ein Druckanstieg zu bemerken. Nach 60 Minuten war das Zutropfen beendet.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 4 Std. 13 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -20° (Diglym)

Falle II, -196° (SiH_4 , $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$, etwas Diglym)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -165° (Me_3SiH_3 , etwas Diglym)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: p = 356,0 Torr, v = 547,1 ml, t = $18,1^{\circ}$

n = 10,7 m Mol SiH_4 (34,5 % bez. auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 50 Min.)

Falle I (Inhalt B I), 20° (leer)

Falle II, -45° (Diglym)

Falle III, -196° ($\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$)

In die Falle III gelangte ein kleiner Tropfen einer farblosen Flüssigkeit. Beim Überkondensieren derselben in ein NMR-Röhrchen mußte zweimal ein entstandener Gasdruck von wenigen Torr abgepumpt werden. Die Verbindung ist also thermisch instabil. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde in benzolischer Lösung gefahren. Es ließ sich ein wandfrei die Bildung von Silyltrimethylstannan erkennen (Abb. 4), das jedoch nicht rein war. Zur weiteren Identifizierung reichte die Substanz nicht aus.

Ergebnis. Eine kleine Menge des Kupplungsproduktes $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ konnte gewonnen werden

Versuch 12

Zweck. Umsetzung von Me_3SnCl mit SiH_3K , um $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ zur weiteren Identifizierung zu erhalten

Ansatz. 60 m Mol (12,0 g) Me_3SnCl , 30 m Mol SiH_3K , 60 ml Diglym

Durchführung. Wie im vorhergehenden Versuch wurden bei 20° zu 60 m Mol Me_3SnCl in 10 ml Diglym 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym getropft. Das Zutropfen dauerte 50 Minuten. Wie im vorhergehenden Versuch wurde nun aufgetrennt.

Monosilan wurde erhalten.

Menge: $p = 289,0$ Torr, $v = 542,2$ ml, $t = 18,6^\circ$
 $n = 8,6$ m Mol SiH_4 (28,7 % bez.auf SiH_3K)

Ergebnis. Trotz scheinbar gleicher Versuchsbedingungen konnte diesmal kein $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ erhalten werden.

Versuch 13

Zweck. Umsetzung von Me_3SnCl mit SiH_3K bei tieferer Temperatur, um $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 62 m Mol (12,3 g) Me_3SnCl , 30 m Mol SiH_3K , 70 ml Diglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 62 m Mol Me_3SnCl in 20 ml Diglym, die mit Hilfe eines Methanolbades auf -60° gehalten war, wurden unter Rühren 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym zugetropft. Nach 95 Minuten war alles SiH_3K hinzugegeben. Um auch Diglym kondensieren zu können, mußte die Reaktionslösung auf 20° erwärmt werden.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 6 Stdn.)

Reaktionsgefäß,	20° (fester weißer Rückstand)
Falle I,	-25° (Diglym)
Falle II,	-50° (Me_3SnH , etwas Diglym)
Falle III,	-196° (SiH_4 , Me_3SnH)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 25 Min.)

Falle I (Inhalt A III),	-165° (Me_3SnH)
Falle II,	-196° (SiH_4)

Menge: $p = 322,0$ Torr, $v = 544,1$ ml, $t = 21,1^\circ$
 $n = 9,6$ m Mol SiH_4 (32,0 % bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 45 Min.)

Falle I (Inhalt A II + B I),	-40° (Diglym)
Falle II,	-196° (Me_3SnH)

In die Falle II der Fraktionierung C gelangte ein Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, die sich IR-spektroskopisch nach H. KRIEGSMANN und S. FISCHTSCHAN (60) als Trimethylstannan erwies.

Ergebnis. Das Kupplungsprodukt $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ wurde nicht erhalten.

Versuch 14

Zweck. Umsetzung von Me_3SnBr mit SiH_3K in Diglym bei tieferer Temperatur, um $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 65,7 m Mol (16,0 g) Me_3SnBr , 30 m Mol SiH_3K , 60 ml Diglym

Durchführung. Innerhalb von 30 Minuten wurden 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym zu einer Lösung von 67,7 m Mol Me_3SnBr in 10 ml Diglym getropft. Die Reaktionslösung, äußerlich auf -60° gekühlt, wurde dabei kräftig gerührt. Auch hierbei konnte durch einen Druckanstieg am Manometer sofort eine Monosilanentwicklung beobachtet werden. Nach Beendigung des Zutropfens wurde das Kühlbad entfernt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 6 Stdn.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -35° (Diglym)

Falle II, -196° (SiH_4 , Si_2H_6 , Me_3SnH , wenig Diglym)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 45 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -165° (Si_2H_6 , Me_3SnH , wenig Diglym)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: $p = 274,0$ Torr, $v = 539,9$ ml, $t = 18,8^\circ$

$n = 8,1$ m Mol SiH_4 (27,0 % bez. auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 35 Min.)

Falle I (Inhalt B I), -110° (Me_3SnH , wenig Diglym)

Falle II, -196° (Si_2H_6)

Menge: $p = 60,5$ Torr, $v = 523,7$ ml, $t = 19,3^\circ$

$n = 1,7$ m Mol Si_2H_6 (8,0% bez. auf SiH_3K)

Fraktionierung D (Kondensationsdauer 60 Min.)

Falle I (Inhalt C I), 20° (leer)

Falle II, -45° (wenig Diglym)

Falle III, -196° (Me_3SnH)

In der Falle III der Fraktionierung D befand sich ein Tropfen Trimethylstannan, der IR-spektroskopisch bestimmt wurde.

Ergebnis. $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ wurde nicht erhalten.

Versuch 15

Zweck. Umsetzung von Me_3SnCl mit einem Überschuß an SiH_3K in Monoglym, um schwerflüchtige Reaktionsprodukte zu erhalten.

Ansatz. 30 m Mol SiH_3K , 21,5 m Mol (4,3 g) Me_3SnCl , 40 m Mol Monoglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 30 m Mol Silylkalium in 40 ml Monoglym wurden in einem Gefäß, wie es in Versuch 1 (Abb. 7) verwendet wurde, 21,5 m Mol (4,3 g) Trimethyl- = chlorstannan kondensiert. Nach dem Auftauen der Lösung wurde das oberhalb des Lösungsmittels sublimierte, feste Trimethyl- = chlorstannan durch Schütteln von der Gefäßwand herunter = gespült. Es trat sofort Reaktion ein, die sich durch lebhafte Gasentwicklung und Ausfällung eines weißen Niederschlages bemerkbar machte. Es wurde über Nacht stehen gelassen.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 5 Stdn.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)
 Falle I, -40° ($(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SiH}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$)
 Falle II, -165° (Monoglym, $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SiH}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$)
 Falle III, -196° (SiH_4)
 Menge: $p = 428,0$ Torr, $v = 553,3$ ml, $t = 18,8^\circ$
 $n = 13,0$ m Mol SiH_4 (60,5 % bez.auf Me_3SnCl)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 7 Stdn.)

Falle I (Inhalt A II), -50° ($(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SiH}$, $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$)
 Falle II, -196° (Monoglym)
 Gesamtmenge (A I + B I) = 1,7032 g ($(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SiH} + (\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$)

In benzolischer Lösung wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses bewies die Entstehung eines Gemisches von Tris- = trimethylstannyl-silan und Tetrakis- = trimethylstannyl-silan, wobei letzteres etwa in 70 proz.Menge vorlag. Ein Versuch, die Kristalle durch fraktionierte Kondensation voneinander zu trennen, gelang jedoch nicht. Das IR-Spektrum des Gemisches zeigte eine kleine H-Si-Valenzschwingungsbande bei $2147,4 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 9: C-H-Analyse des Gemisches $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SiH} + (\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$

	$(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{SiH}$	$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$	gemessen
C	20,77 %	21,09 %	21,27 %
H	5,42 %	5,31 %	5,38 %

Ergebnis. Es konnten die beiden aus Kupplungen und Um = metallierungen entstandenen Produkte Tris-trimethylstannyl-silan und Tetrakis-trimethylstannyl-silan nachgewiesen werden.

Versuch 16

Zweck. Umsetzung von Me_3PbBr mit SiH_3K in Monoglym, um $\text{Me}_3\text{PbSiH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 16,61 g (50 m Mol) Me_3PbBr , 30 m Mol SiH_3K , 90 ml Monoglym

Durchführung. In einem Stickstoffkölbchen wurden zu 16,61 g (50 m Mol) Me_3PbBr 40 ml Monoglym kondensiert. Nach dem Erwärmen auf 20° löste sich das Me_3PbBr jedoch nur teilweise auf. Dazu wurden unter kräftigem Rühren bei 20° innerhalb einer Stunde 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Monoglym zugetropft. Während des Zutropfens konnte man sofort einen dunkelgrauen Niederschlag an elementarem Blei beobachten.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 2 Stdn. 20 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (elementares Blei, KBr, Polymere)

Falle I, -78° (Monoglym)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: p = 117,0 Torr, v = 527,6 ml, t = $21,2^\circ$

n = 3,4 m Mol SiH_4 (11,3 % bez. auf SiH_3K)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 8 Stdn. 35 Min.)

Falle I (Inhalt A I), -50° (leer)

Falle II, -196° (Monoglym)

Nun wurde der Rückstand des Reaktionskölbchens bei ziehender HV-Pumpe langsam bis auf $+100^{\circ}$ erhitzt. Es war jedoch kein flüchtiges Kupplungsprodukt nachzuweisen.

Ergebnis. Ein Kupplungsprodukt $\text{Me}_3\text{PbSiH}_3$ konnte nicht isoliert werden.

Versuch 17

Zweck. Umsetzung von SiH_3K mit $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$, um das Kupplungsprodukt 1-Silylpentaboran(9) zu erhalten

Ansatz. 31,5 m Mol $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$, 30 m Mol KSiH_3 , 65 ml Diglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 31,5 m Mol $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ in 15 ml Diglym wurden 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym getropft. Das Reaktionsgefäß wurde dabei auf -60° bis -70° gekühlt. Das Zutropfen dauerte 40 Minuten. Dabei entstanden etwa 7 m Mol eines mit Stickstoff nicht kondensierbaren Gases (Wasserstoff). Nach dem Zutropfen wurde noch 20 Minuten bei -60° gerührt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 9 Std.)

Reaktionsgefäß,	20° (orangefarbene polymere Borane, KBr)
Falle I,	-35° (Diglym)
Falle II,	-196° ($\text{SiH}_4, \text{CH}_3\text{SiH}_3, \text{Si}_2\text{H}_6, \text{B}_5\text{H}_9$)
Falle III,	-196° (wenig SiH_4)

Während der Kondensation färbte sich der Inhalt des Reaktionskölbchens von gelb nach tieforange. Zurück blieb eine tief orange gefärbte, zähe Masse, deren IR-Spektrum eine H-B-Valenzbande bei 2530cm^{-1} und eine H-C-Valenzbande bei 2900cm^{-1} hatte. Eine H-Si-Bande dagegen fehlte völlig. In der Falle A I war IR-spektroskopisch nur Diglym nachzuweisen.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 15 Min.)

Falle I (Inhalt A II + A III),	20° (leer)
Falle II,	-120° ($\text{Si}_2\text{H}_6, \text{B}_5\text{H}_9$)
Falle III,	-196° ($\text{SiH}_4, \text{CH}_3\text{SiH}_3, \text{B}_2\text{H}_6$, etwas Si_2H_6)

In die Falle B II ging eine farblose Flüssigkeit. Außer-
dem hatten sich an der Fallenwandung farblose Kristalle
abgeschieden. Ein IR-Spektrum des Inhaltes zeigte sowohl
eine H-B-, als auch eine H-Si-Valenzschwingung.

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt B II), -40° (leer)

Falle II, -70° (leer)

Falle III, -90° (B_5H_9)

Falle IV, -196° (Si_2H_6)

Menge a : $p = 118,0$ Torr, $v = 528,5$ ml, $t = 20,4^{\circ}$

$n_1 = 2,7$ m Mol B_5H_9

Menge b : $p = 70,0$ Torr, $v = 525,0$ ml, $t = 20,4^{\circ}$

$n_2 = 2,0$ m Mol B_5H_9

$n = 4,7$ m Mol B_5H_9

Fraktionierung D (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt B III + C IV), -170° ($CH_3SiH_3, Si_2H_6, B_2H_6$)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: $p = 518,0$ Torr, $v = 559,9$ ml, $t = 20,9^{\circ}$

$n = 16,2$ m Mol SiH_4 (54,0 % bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung E (Kondensationsdauer 10 Min.)

Falle I (Inhalt D I), -155° (CH_3SiH_3, Si_2H_6)

Falle II, -196° (B_2H_6)

Menge: $p = 111,0$ Torr, $v = 528,0$ ml, $t = 20,7^{\circ}$

$n = 3,2$ m Mol B_2H_6

Fraktionierung F (Kondensationsdauer 10 Min.)

Falle I (Inhalt E I), -140° (Si_2H_6)

Falle II, -196° (CH_3SiH_3)

Menge (SiH_3CH_3): $p = 140,0$ Torr, $v = 530,3$ ml, $t = 21,0^{\circ}$

$n = 4,0$ m Mol CH_3SiH_3 (13,3 % bez.auf SiH_3K)

Menge (Si_2H_6): $p = 164,0$ Torr, $v = 532,2$ ml, $t = 21,2^{\circ}$

$n = 4,8$ m Mol Si_2H_6 (32,0 % bez.auf SiH_3K)

Sämtliche Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch bestimmt.

Ergebnis. $B_5H_8SiH_3$ konnte nicht isoliert werden, da es instabil
ist und in Radikale zerfällt.

Versuch 18

Zweck. Umsetzung von $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$ mit SiH_3K in Monoglym, um das Kupplungsprodukt zu erhalten.

Ansatz. 30 m Mol SiH_3K , 34 m Mol (4,19 g) $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$, 70 ml Monoglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 34 m Mol $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$ in 20 ml Monoglym wurden unter Rühren bei 20° 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Monoglym innerhalb von 50 Minuten getropft.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 1 Std.30 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -78° (Monoglym, $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$, $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{SiH}_3$)

Falle II, -196° (SiH_4 , etwas Monoglym)

Es mußte bei ziehender Hochvakuumpumpe kondensiert werden, da laufend nicht kondensierbarer Wasserstoff entstand.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 10 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -165° (Monoglym)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: $p = 150,5$ Torr, $v = 528,3$ ml, $t = 19,7^\circ$

$n = 4,4$ m Mol SiH_4 (14,7 % bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 2 Stdn.40 Min.)

Falle I (Inhalt A I), -40° ($\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$, $\text{Me}_3\text{NAlH}_2\text{SiH}_3$)

Falle II, -196° (Monoglym)

Hierbei mußte wiederum bei ziehender Hochvakuumpumpe gearbeitet werden, da sich ständig Wasserstoff entwickelte. In der Falle C I, die einen Stickstoffansatz hatte, verblieben farblose Kristalle. Durch den Stickstoffansatz wurde nun gereinigter und getrockneter Stickstoff in die Falle geleitet und der Falleninhalt auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei schmolzen die Kristalle. Die Falle wurde nun abgenommen. Es wurde versucht, mit einer mit Stickstoff gespülten Pipette eine kleine Probe für spektroskopische Zwecke der Falle zu entnehmen. Bei Berührung der Substanz mit der Pipette explodierte jedoch der Falleninhalt teilweise, ohne jedoch die Falle zu beschädigen. Der Rest wurde mit destilliertem

Wasser hydrolysiert. Deutlich konnten in der wässrigen Lösung noch Cl^- -Ionen nachgewiesen werden.

Ergebnis. Das instabile Kupplungsprodukt konnte nicht quantitativ vom Ausgangshalogenid abgetrennt werden.

Versuch 19

Zweck. Umsetzung von $\text{Me}_3\text{NALH}_2\text{Cl}$ mit SiH_3K im Verhältnis 1 : 1, um sämtliches Halogenid abreagieren zu lassen.

Ansatz. 30 m Mol (3,70 g) $\text{Me}_3\text{NALH}_2\text{Cl}$, 30 m Mol SiH_3K , 70 ml Monoglym

Durchführung. Bei -30° wurden in eine kräftig gerührte Lösung von 30 m Mol $\text{Me}_3\text{NALH}_2\text{Cl}$ in 20 ml Monoglym 30 m Mol SiH_3K in 50 ml Monoglym getropft. Die Zutropfdauer betrug 40 Minuten. Danach wurde noch weitere 2½ Stunden bei -30° gerührt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 1 Std. 30 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -78° (Monoglym, $\text{Me}_3\text{NALH}_2\text{SiH}_3$)

Falle II, -196° (SiH_4 , etwas Diglym)

Wie im vorhergehenden Versuch entwickelte sich wiederum laufend Wasserstoff, so daß bei ziehender Hochvakuumpumpe kondensiert werden mußte.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 10 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -165° (Monoglym)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: $p = 167,0$ Torr, $v = 532,3$ ml, $t = 22,9^\circ$

$n = 4,8$ m Mol SiH_4 (16,0 % bez. auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 4 Stdn. 10 Min.)

Falle I (Inhalt A I), -20° (weiße polymere Produkte)

Falle II, -50° ($\text{Me}_3\text{NALH}_2\text{SiH}_3$)

Falle III, -196° (Monoglym)

In die Falle C II gelangten farblose, stark lichtbrechende Kristalle. Diese spalteten jedoch schon bei -50° Wasserstoff ab. Vom hydrolysierten Produkt konnte qualitativ Aluminium

und Silicium nachgewiesen werden. Wegen der großen thermischen Zersetzlichkeit war eine weitere analytische Untersuchung dieser Substanz nicht möglich.

Ergebnis. Eine neue Verbindung wurde dargestellt, die aber wegen ihrer enormen thermischen Instabilität nicht näher charakterisiert werden konnte.

Versuch 20

Zweck. Umsetzung von Me_2AsCl mit SiH_3K in Diglym, um $\text{Me}_2\text{AsSiH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 50,6 m Mol (7,2 g) Me_2AsCl , 31 m Mol SiH_3K , 60 ml Diglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 50,6 m Mol Me_2AsCl in 60 ml Diglym wurden unter kräftigem Rühren bei 20° langsam 31 m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei allmählich orange und erwärmte sich spürbar. Zugleich fiel ein Niederschlag aus. Nach 1 1/2 Stunden war alles zugetropft.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 3 Stdn.45 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (brauner zäher Rückstand)

Falle I, -35° (Diglym)

Falle II, -196° (Me_2AsH , CH_3SiH_3 , SiH_4)

Falle III, -196° (etwas SiH_4)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 45 Min.)

Falle I (Inhalt A II + A III), -165° (Me_2AsH , CH_3SiH_3)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: $p = 303,0$ Torr, $v = 543,3$ ml, $t = 18,7^\circ$

$n = 9,1$ m Mol SiH_4 (29,4 % bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 70 Min.)

Falle I (Inhalt B I), -70° (leer)

Falle II, -120° (Me_2AsH)

Falle III, -196° (CH_3SiH_3)

Menge (CH_3SiH_3): $p = 7,0$ Torr, $v = 516,9$ ml, $t = 17,9^\circ$

$n = 0,2$ m Mol CH_3SiH_3 (0,7 % bez.auf SiH_3K)

Menge (Me_2AsH): $p = 277,0$ Torr, $v = 540,9$ ml, $t = 19,7^\circ$
 $n_1 = 8,2$ m Mol Me_2AsH
 $p = 283,0$ Torr, $v = 541,4$ ml, $t = 17,9^\circ$
 $n_2 = 8,4$ m Mol Me_2AsH
 $p = 164,0$ Torr, $v = 531,9$ ml, $t = 17,9^\circ$
 $n_3 = 4,8$ m Mol Me_2AsH
 $n = 21,4$ m Mol Me_2AsH

Daß es sich hierbei wirklich um Me_2AsH handelt, wurde durch ein IR-Spektrum, ein ^1H -NMR-Spektrum, sowie durch eine Molekulargewichtsbestimmung bewiesen.

Gasvolumetrische Molekulargewichtsbestimmung :

Menge: $p = 192,0$ Torr, $v = 529,9$ ml, $t = 19,4^\circ$

$n = 5,57$ m Mol eingemessenes Me_2AsH

Einwaage: $0,5908$ g Me_2AsH

Molekulargewicht Me_2AsH

gemessen : $105,3$

berechnet : $106,0$

Ergebnis. Anstatt des gewünschten Kupplungsproduktes $\text{Me}_2\text{AsSiH}_3$ wurde das Reduktionsprodukt Me_2AsH erhalten.

Versuch 21

Zweck. Umsetzung von Me_2AsCl mit SiH_3K in Diglym bei tieferer Temperatur, um $\text{Me}_2\text{AsSiH}_3$ zu erhalten.

Ansatz. 56 m Mol ($7,9$ g) Me_2AsCl , $31,8$ m Mol SiH_3K , 70 ml Diglym

Durchführung. Eine Lösung von 56 m Mol Me_2AsCl in 20 ml Diglym wurde in einem Schlenkkölbchen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren. Auf diese erstarrte Lösung wurden nun bei weiterer Kühlung auf -196° langsam $31,8$ m Mol SiH_3K in 50 ml Diglym getropft. Jeder Tropfen erstarrte sofort. Mittels eines -50° -Bades (Methanol) wurde das feste Gemisch aufgetaut. Sofort trat heftiges Schäumen ein. Nach einer Stunde wurde auf 20° erwärmt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 4 Stdn.)

Reaktionsgefäß, 20° (orangefarbener fester Rückstand)

Falle I, -40° (Diglym)

Falle II, -196° (Me_2AsH , SiH_4)

Zurück im Reaktionskölbchen verblieb ein orangefarbener Rückstand mit einem fürchterlichen Gestank. Der Inhalt aus Falle A I wurde verworfen. Er enthielt keine Substanzen mit H-Si- oder H-As-Bindungen, wie eine IR-spektroskopische Untersuchung zeigte.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 40 Min.)

Falle I (Inhalt A II), -165° (Me_2AsH)

Falle II, -196° (SiH_4)

Menge: $p = 329,0$ Torr, $v = 544,1$ ml, $t = 19,2^{\circ}$

$n = 9,5$ m Mol SiH_4 (30,0 % bez.auf SiH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 45 Min.)

Falle I (Inhalt B I), -70° (leer)

Falle II, -196° (Me_2AsH)

Menge: $p = 282,0$ Torr, $v = 540,8$ ml, $t = 20,0^{\circ}$

$n_1 = 8,3$ m Mol Me_2AsH

$p = 282,0$ Torr, $v = 540,8$ ml, $t = 20,0^{\circ}$

$n_2 = 8,3$ m Mol Me_2AsH

$p = 190,0$ Torr, $v = 533,6$ ml, $t = 17,0^{\circ}$

$n_3 = 5,6$ m Mol Me_2AsH

$n = 22,2$ m Mol Me_2AsH

Ergebnis. $\text{Me}_2\text{AsSiH}_3$ konnte wiederum nicht isoliert werden.

Versuch 22

Zweck. Darstellung einer Lösung von GeH_3K in Monoglym und Reaktion derselben mit Methyljodid

Ansatz. 1 g K(dest), 8 m Mol GeH_4 , 1 ml (15 m Mol) CH_3J ,
15 ml Monoglym

Durchführung. Wie in Versuch 1 wurde 1 g destilliertes Kalium in 15 ml Monoglym mit Monogerman umgesetzt.

Menge: $p = 277,0$ Torr, $v = 540,1$ ml, $t = 24,3^{\circ}$
 $n = 8,0$ m Mol eingesetztes GeH_4

Nach 9-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff gemessen:

Menge: $p = 95,0$ Torr, $v = 879,7$ ml, $t = 23,9^{\circ}$
 $n = 4,5$ m Mol H_2

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 15 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (Monoglym, GeH_3K)

Falle I, -78° (etwas Monoglym)

Falle II, -196° (GeH_4)

Menge: $p = 3,0$ Torr, $v = 516,7$ ml, $t = 19,9^{\circ}$
 $n = 0,1$ m Mol zurückgemessenes GeH_4

Es hatten sich also $7,9$ m Mol Monogerman umgesetzt. Dabei war etwas zuviel Wasserstoff entstanden. Die Lösung war farblos und klar. Es war keine Spur an Kaliumhydrid nachzuweisen. Zu dieser Lösung von KGeH_3 in Monoglym wurde nun 1 ml (15 m Mol) Methyljodid kondensiert. Nach Erwärmen auf 20° wurde das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Stunden sich selbst überlassen.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 30 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (Rückstand an KJ)

Falle I, -153° (CH_3GeH_3 , Monoglym)

Falle II, -196° (GeH_4)

Menge: $p = 2,0$ Torr, $v = 516,6$ ml, $t = 22,8^{\circ}$
 $n =$ weniger als $0,1$ m Mol GeH_4

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 50 Min.)

Falle I (Inhalt B I), 20° (leer)

Falle II, -60° (Monoglym)

Falle III, -122° (wenig Monoglym)

Falle IV, -196° (CH_3GeH_3)

Menge: $p = 192,0$ Torr, $v = 534,3$ ml, $t = 23,4^{\circ}$
 $n = 5,5$ m Mol CH_3GeH_3 ($69,6\%$ bez. auf GeH_3K)

Methylgerman wurde IR-spektroskopisch identifiziert. Dampfdrucke wurden aufgenommen. Die Dampfdruckkurve

stimmt gut mit der von H.D. BOETERS (7) gefundenen
 überein und gehorcht von -107° bis -73° der Gleichung
 $\lg p \text{ (Torr)} = -1118,2/T + 7,578$

Tabelle 10: Dampfdrucke von Methylgerman

t°	$p \text{ (Torr)gem.}$	$p \text{ (Torr)ber.}$
-106,9	7,0	7,2
-95,5	19,2	19,8
-72,6	105,0	100,7

Ergebnis. Eine Lösung von Germylkalium in Monoglym wurde
 dargestellt, welche mit Methyljodid zu Methyl-
 german reagierte.

Versuch 23

Zweck. Darstellung einer Lösung von GeH_3K aus flüssiger
 K-Na-Legierung und GeH_4 in Monoglym bei tieferer
 Temperatur

Zusatz. 0,7 ml K-Na-Legierung, 15,2 m Mol GeH_4 , 25 ml Monoglym

Durchführung. Im Gegensatz zum vorausgehenden Versuch wurde
 statt dest. Kalium 0,7 ml flüssige K-Na-Legierung einge-
 geben. Es wurde jedoch mit einem Gefäß gleicher Art ge-
 arbeitet. Die Menge des einkondensierten Monoglyms betrug
 ml. Zuletzt wurde Monogerman einkondensiert.

Menge: $p = 501,3 \text{ Torr}$, $v = 558,1 \text{ ml}$, $t = 22,1^{\circ}$

$n = 15,2 \text{ m Mol eingemessenes } \text{GeH}_4$

Das Reaktionsgefäß wurde in ein Kühlbad von -50° gestellt.
 Nach 3 Tagen hatte das Bad eine Temperatur von -12° . Dabei
 war die ganze K-Na-Legierung verschwunden. Am Boden des
 Gefäßes befanden sich wenige, kleine, dunkelbraune Flocken.
 Der entstandene Wasserstoff wurde nun zurückgemessen:

Menge: $p = 144,5 \text{ Torr}$, $v = 883,0 \text{ ml}$, $t = 22,8^{\circ}$

$n = 6,9 \text{ m Mol } \text{H}_2$ (Theorie 6,85 m Mol H_2)

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 20 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (GeH_3K , Monoglym)

Falle I, -70° (Monoglym)

Falle II, -150° (wenig Monoglym)

Falle III, -196° (GeH_4)

Menge: $p = 54,0$ Torr, $v = 523,3$ ml, $t = 22,0^{\circ}$

$n = 1,5$ m Mol zurückgemessenes GeH_4

Ergebnis. Es hatten sich 13,7 m Mol Monogerman zu Germylkalium umgesetzt. Der entstandene Wasserstoff entspricht fast dem zu erwartenden theoretischen Wert.

Versuch 24

Zweck. Umsetzung von GeH_3K mit Me_3SiCl , um das Kupplungsprodukt $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ zu erhalten

Ansatz. 40 m Mol Me_3SiCl , 30 m Mol GeH_3K , 60 ml Monoglym

Durchführung. Unter Rühren wurden bei 20° zu 40 m Mol Me_3SiCl in 10 ml Monoglym 30 m Mol GeH_3K in 50 ml Monoglym getropft. Die Zutropfdauer betrug 30 Minuten.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 5 Stdn.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -78° (Monoglym, Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Falle II, -183° (Monoglym, Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$, GeH_4)

Falle III, -183° (GeH_4)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt A II + A III), -150° (Monoglym, Me_3SiCl ,
 $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Falle II, -183° (GeH_4)

Menge: $p = 171,5$ Torr, $v = 533,2$ ml, $t = 25,9^{\circ}$

$n = 4,9$ m Mol GeH_4 (16,3 % bez. auf GeH_3K)

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 24 Stdn.)

Falle I (Inhalt B I) -78° (Monoglym, Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Falle II, -183° (Monoglym, Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Es wurde bei angeschlossener ziehender Quecksilberpumpe
kondensiert. Das Kondensat zeigte nun IR-spektroskopisch
neben einer H-C-Valenzschwingung eine H-Ge-Valenzschwingung.
Ein ^1H -NMR-Spektrum der Flüssigkeit wurde aufgenommen.
Dieses zeigte 5 Signale. 2 davon sind dem Monoglym zuzu =
schreiben. Die Integrale zweier anderer verhielten sich
wie 3 : 1 und rührten offensichtlich vom gewünschten
Kupplungsprodukt her. Das fünfte Signal stammt vom nicht
umgesetzten Trimethylchlorsilan, wie ein Blindspektrum
bewies. Dieses Substanzgemisch konnte durch HV-Kondensation
nicht weiter aufgetrennt werden.

Ergebnis. $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ wurde dargestellt. Das Reaktions =
gemisch konnte jedoch nicht völlig aufgetrennt
werden.

Versuch 25

Zweck. Umsetzung von GeH_3K mit Me_3SiCl in Diglym, um
das Kupplungsprodukt leicht vom schwerflüchtigen
Lösungsmittel abtrennen zu können

Ansatz. 30 m Mol Me_3SiCl , 28 m Mol GeH_3K , 60 ml Diglym

Durchführung. Zu 30 m Mol Me_3SiCl in 10 ml Diglym wurden
bei 20° 28 m Mol GeH_3K in 50 ml Diglym innerhalb von
35 Minuten zugetropft.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 5 Stdn.)

Reaktionsgefäß, 20° (fester weißer Rückstand)

Falle I, -45° (Diglym)

Falle II, -196° (Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$, GeH_4)

Falle III, -196° (etwas GeH_4)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt A II + A III) -78° (Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Falle II, -150° (Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Falle III, -196° (GeH_4)

Menge: p = 285,0 Torr, v = 540,9 ml, t = $23,7^\circ$

n = 8,3 m Mol GeH_4 (27,7 % bez.auf GeH_3K)

Das IR-Spektrum des Inhaltes der Falle B II zeigte eine ausgeprägte H-Ge-Valenzbande. Das ^1H -NMR-Spektrum bewies das Vorliegen von $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ und Me_3SiCl nebeneinander. Fraktionierung C (Kondensationsdauer 1 Std.)

Falle I (Inhalt B I + B II)	-45° (leer)
Falle II,	-65° (leer)
Falle III,	-78° (Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)
Falle IV,	-196° (Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Die Flüssigkeiten passierten die Fallen C I und C II.

Die ^1H -NMR-Spektren der Inhalte der Fallen C III und C IV zeigten beide das Nebeneinanderliegen von Me_3SiCl und $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$. Eine Auftrennung derselben mit Hilfe der HV-Technik gelang nicht.

Ergebnis. $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ wurde synthetisiert. Dieses konnte jedoch nicht vom überschüssigen Me_3SiCl abge- trennt werden.

Versuch 26

Zweck. Umsetzung eines Überschusses an GeH_3K mit Me_3SiCl in Diglym, um alles Me_3SiCl abreagieren zu lassen

Ansatz. 30 m Mol Me_3SiCl , 35 m Mol GeH_3K , 60 ml Diglym

Durchführung. Im Reaktionskölbchen wurden 30 m Mol Me_3SiCl in 10 ml Diglym auf -196° gekühlt. Darauf wurden langsam 35 m Mol GeH_3K in 50 ml Diglym getropft, das sofort einfrohr. Es sollte somit kein Me_3SiCl als Dampf entweichen. Nun wurde aufgetaut und 30 Minuten lang bei 20° gerührt.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 5 Stdn.)

Reaktionsgefäß,	20° (fester weißer Rückstand)
Falle I,	-40° (Diglym)
Falle II,	-196° ($\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$, GeH_4)
Falle III,	-196° (etwas GeH_4)

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 30 Min.)

Falle I (Inhalt A II + A III),	-145° ($\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)
Falle II,	-196° (GeH_4)

Menge(GeH_4): $p = 502,0$ Torr, $v = 559,1$ ml, $t = 21,1^\circ$
 $n = 15,3$ m Mol GeH_4 (51,0 % bez.auf Me_3SiCl)

Menge ($\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$): Gefäß mit Substanz 61,0157 g

Gefäß leer 60,0654 g

0,9503 g

$n = 6,4 \text{ m Mol } \text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ (21,3 % bez. auf Me_3SiCl)

Tabelle 11: Dampfdrucke von $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$

t°	p (Torr) gem.	p (Torr) ber.
-9,1	30,6	30,6
± 0	47,4	47,4
+8,9	73,5	71,6
+21,2	121,0	120,6

Die Tabelle 8 enthält Mittelwerte aus je 3 Messungen. Aus dem ersten und letzten Wertepaar berechnet sich die im Bereich von -9° bis $+21^\circ$ gültige Dampfdruckgleichung:

$\log p \text{ (Torr)} = -1528,6/T + 7,27372$

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (10 proz. benzolische Lösung) zeigt zwei Signale, deren Integrale sich wie 1 : 2,96 verhalten.

Hydrolyseversuch mit 2n wässriger HCl: in ein Glasgefäß mit Zerschlagventil, das 20 ml 2n HCl enthielt, wurde $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ eingemessen.

Menge: $p = 46,0 \text{ Torr}$, $v = 522,3 \text{ ml}$, $t = 18,2^\circ$

$n = 1,3 \text{ m Mol eingemessenes } \text{Me}_3\text{SiGeH}_3$

Nach 9-wöchigem Stehen bei 20° im abgeschmolzenen Gefäß wurde dieses an die HV-Apparatur angeschlossen. Es hatte sich kein Wasserstoff entwickelt.

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 90 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (leer)

Falle I, -30° (wässrige HCl)

Falle II, -60° (wässrige HCl)

Falle III, -193° ($\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Menge: $p = 46,5 \text{ Torr}$, $v = 522,5 \text{ ml}$, $t = 20,8^\circ$

$n = 1,3 \text{ m Mol zurückgemessenes } \text{Me}_3\text{SiGeH}_3$

Das Ausgangsprodukt konnte also quantitativ zurückgemessen werden. Eine Hydrolyse wurde wahrscheinlich durch die Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser verhindert, wie folgendes Experiment zeigt :

Hydrolyse in einer Lösung aus 20 ml 2n HCl und 20 ml Methanol :

Menge: $p = 71,5$ Torr, $v = 524,6$ ml, $t = 20,8^\circ$
 $n = 2,3$ m Mol eingemessenes $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$

Nach 3 Tagen wurde das Gefäß an die HV-Apparatur angegeschlossen und der entstandene Wasserstoff wurde gemessen.

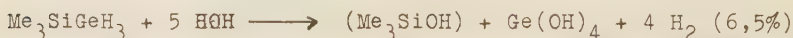
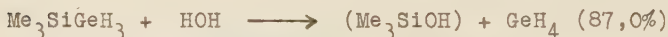
Menge: $p = 43,0$ Torr, $v = 253,0$ ml, $t = 20,3^\circ$
 $n = 0,6$ m Mol H_2 (entsprechend $0,15$ m Mol hydrolysierter Ausgangsverbindung)

Fraktionierung D (Kondensationsdauer 1 Std.)

Reaktionsgefäß, 20° (etwas weiße Polymere)
Falle I -78° (wässrige HCl, Methanol)
Falle II -196° (GeH_4)

Menge: $p = 57,0$ Torr, $v = 523,5$ ml, $t = 20,3^\circ$
 $n = 2,0$ m Mol GeH_4 (87,0 % bez.auf $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$)

Die Hydrolyse verlief also nicht einheitlich, sondern nach folgenden beiden Gleichungen :



Der Rest ist möglicherweise nicht hydrolysierte Verbindung.

Gasvolumetrische Molekulargewichtsbestimmung:

Menge: $p = 62,0$ Torr, $v = 524,0$ ml, $t = 19,0^\circ$
 $n = 1,78$ m Mol eingemessenes $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$
Einwaage: $0,2710$ g

Molekulargewicht $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$

gemessen: $152,0$

berechnet: $148,8$

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{SiGeH}_3$ wurde isoliert.

Versuch 27

Zweck. Umsetzung von GeH_3K mit $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ in Diglym, um das Kupplungsprodukt $\text{B}_5\text{H}_8\text{GeH}_3$ zu erhalten.

Ansatz. 32 m Mol $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$, 30 m Mol GeH_3K , 65 ml Diglym

Durchführung. Zu einer Lösung von 32 m Mol $\text{B}_5\text{H}_8\text{Br}$ in 15 ml Diglym wurden 30 m Mol GeH_3K in 50 ml Diglym zugetropft. Die Zutropfdauer betrug 30 Minuten. Dabei wurde auf -60° gekühlt. Es entwickelten sich etwa 3,5 m Mol Wasserstoff. Dieser wurde abgezogen.

Fraktionierung A (Kondensationsdauer 8 Stdn. 20 Min.)

Reaktionsgefäß, 20° (orangefarbener zäher Rückstand)

Falle I, -35° (Diglym)

Falle II, -196° ($\text{B}_5\text{H}_9, \text{B}_2\text{H}_6, \text{Ge}_2\text{H}_6, \text{CH}_3\text{GeH}_3, \text{GeH}_4$)

Falle III, -196° (etwas GeH_4)

Als Rückstand verblieb eine orangefarbene, zähe Masse. Ein IR-Spektrum derselben wies eine H-B-Valenzbande bei 2500 cm^{-1} und eine H-C-Valenzbande bei 2850 cm^{-1} auf. Eine H-Ge-Valenzbande dagegen fehlte völlig.

Fraktionierung B (Kondensationsdauer 35 Min.)

Falle I (Inhalt A II + A III), -155° ($\text{B}_5\text{H}_9, \text{Ge}_2\text{H}_6, \text{CH}_3\text{GeH}_3$)

Falle II, -196° ($\text{GeH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$)

Menge : $p = 675,0 \text{ Torr}$, $v = 571,1 \text{ ml}$, $t = 19,1^\circ$

$n = 19,3 \text{ m Mol GeH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6$

Durch HV-Kondensation können GeH_4 und B_2H_6 nicht voneinander getrennt werden, da ihre Dampfdruckkurven eng bei einander liegen.

Fraktionierung C (Kondensationsdauer 20 Min.)

Falle I (Inhalt B I), -50° (leer)

Falle II, -90° (B_5H_9)

Falle III, -196° ($\text{CH}_3\text{GeH}_3, \text{Ge}_2\text{H}_6$)

Menge (B_5H_9): $p = 151,0 \text{ Torr}$, $v = 530,6 \text{ ml}$, $t = 16,4^\circ$

$n_1 = 4,7 \text{ m Mol B}_5\text{H}_9$

$p = 129,0 \text{ Torr}$, $v = 530,0 \text{ ml}$, $t = 17,2^\circ$

$n_2 = 3,8 \text{ m Mol B}_5\text{H}_9$

$n = 8,5 \text{ m Mol B}_5\text{H}_9$

Der Inhalt aus Falle C III zeigte IR-spektroskopisch zwei H-Ge-Valenzbanden und mußte deshalb weiter aufgetrennt werden.

Fraktionierung D (Kondensationsdauer 15 Min.)

Falle I (Inhalt C III), -110° (Ge_2H_6)

Falle II, -196° (CH_3GeH_3)

Menge(CH_3GeH_3): $p = 25,0$ Torr, $v = 520,0$ ml, $t = 18,5^{\circ}$
 $n = 0,7$ m Mol CH_3GeH_3 (2,3% bez.auf GeH_3K)

Menge(GeH_6): $p = 322,0$ Torr, $v = 543,9$ ml, $t = 27,5^{\circ}$
 $n = 9,1$ m Mol Ge_2H_6 (30,3% bez.auf GeH_3K)

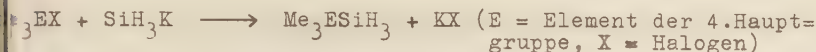
Sämtliche flüchtigen Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch bestimmt.

Ergebnis. 1-Germylpentaboran(9) konnte nicht isoliert werden, da es in Radikale zerfiel.

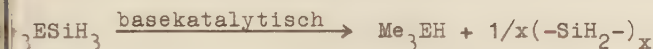
ZUSAMMENFASSUNG

Reaktionen von Silylkalium mit Trimethylmono- halogenverbindungen der 4.Hauptgruppe

Silylkalium konnte durch Einhalten genauer Reaktionsbedingungen quantitativ im 30 m Mol Maßstab aus Monosilan und K-Na-Legierung hergestellt werden. Die Ausbeute an Silylverbindungen bei der Umsetzung von SiH_3K mit den Monohalogeniden der 4.Hauptgruppe nimmt vom Silicium zum Zinn stark ab.



Im Blei ist keine Spur einer Silylverbindung mehr nachweisbar. Als Folgereaktion tritt unter Umständen basekatalysierte Silenabspaltung ein. Dieses Silen polymerisiert zum größten Teil zu Polysilan.

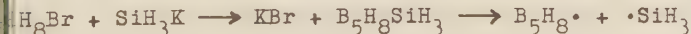


Die weitere Folgereaktion ist bei allen Umsetzungen an der Metallierung zwischen dem primären Kupplungsprodukt und Silylkalium zu beobachten. Erkennbar ist diese Reaktion insbesondere an der Monosilanentwicklung.



Reaktion von Silylkalium mit 1-Brompentaboran(9)

Silylpentaboran(9), das Kupplungsprodukt von Silylkalium mit 1-Brompentaboran(9) ist nur von kurzer Lebensdauer und zerfällt in Radikale.



Die Radikale gehen entweder mit sich selbst oder mit dem Lösungsmittel Folgereaktionen ein.

4.3 Reaktion des Silylkaliums mit Chloralan

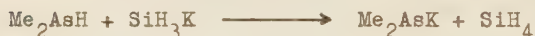
Silylkalium geht mit Trimethylamin-chloralan eine Kupplungsreaktion ein.



Das entstandene Kupplungsprodukt zeichnet sich durch große thermische Instabilität aus. Bei -50° spaltet die Verbindung bereits unter Polymerisation Wasserstoff ab.

4.4 Reaktion des Silylkaliums mit Chlorarsan

Silylkalium setzt sich mit Dimethylchlorarsan unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen nur unter Bildung von Dimethylarsan um. Die dabei auftretende starke Silanentwicklung rührt von einer Ummetallierungsreaktion zwischen Dimethylarsan und Silylkalium her.



4.5 Reaktion von Monogerman mit Kalium (K-Na-Legierung) in höheren Äthern

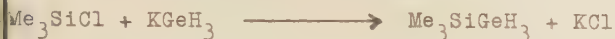
Germylkalium wurde analog der Darstellung von Silylkalium aus Monogerman und Kalium (bzw. K-Na-Legierung) in Monoglym bzw. Diglym dargestellt. Im Gegensatz zu Monosilan reagiert Monogerman bei Einhaltung gewisser experimenteller Bedingungen streng nach folgender Gleichung.



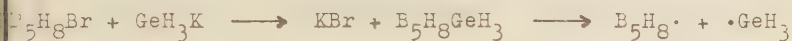
Im Gegensatz zur Reaktion von Monosilan mit Kalium ist hierbei nicht die Spur einer Kaliumhydridbildung zu beobachten.

4.6 Reaktionen des Germylkaliums

Germylkalium bildet wie das Silylkalium mit Trimethylchlorosilan das Kupplungsprodukt.



Auch hierbei ist teilweise eine Ummetallierungsreaktion unter Bildung von Monogerman zu beobachten. Wie 1-Silylpentaboran(9) zerfällt 1-Germypentaboran(9) gleich nach der Entstehung in Radikale.



Das entstehende Germylradikal reagiert dabei zu einem geringeren Ausmaß mit dem Lösungsmittel als das Silylradikal.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) A.WURTZ, Ann. 96, 364 (1855)
- 2) C.A.KRAUS und L.S.FORSTER, J.Am.Chem.Soc. 49, 457 (1922)
- 3) H.GILMAN und G.D.LICHTENWALDER, J.Am.Chem.Soc. 80, 608 (1958)
- 4) M.A.RING und D.M.RITTER, J.Am.Chem.Soc. 83, 802 (1961)
- 5) S.ISENBERG und W.C.JOHNSON, Dissertation, Universität Chicago, (1937)
- 6) H.J.EMELEUS und K.M.MACKAY, J.Chem.Soc. 1961, 2676
- 7) H.D.BOETERS, Dissertation, Universität München, 1963
- 8a) E.AMBERGER und H.D.BOETERS, Angew.Chem. 73, 114 (1961)
- 8) F.S.DAINTON, D.M.WILES und A.N.WRIGHT, J.Chem.Soc. 1960, 4283
- 9) R.M.KULA, Universität München, unveröffentlicht
- 10) E.AMBERGER und H.D.BOETERS, Chem.Ber. 97, 1999 (1964)
- 11) G.WITTIG, Bul.d.l.Soc.Chim.Fr., 1963, 1352
- 12) L.H.SOMMER, R.G.RODEWALD und G.A.PARKER, Tetrahedron letters, 1962, 821
- 13) L.H.SOMMER, Angew.Chem., 74, 176 (1962)
- 14) M.A.RING, L.P.FREEMAN und A.P.FOX, Inorg.Chem.Vol. 3, 1200, (1964)
- 15) J.A.MORRISON und M.A.RING, Inorg.Chem.Vol. 6, 100, (1967)
- 16) R.C.KENNEDY, L.P.FREEMAN, A.P.FOX und M.A.RING, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1373 (1966)
- 17) K.KACZMARCZYK und G.URRY, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 415 (1964)
- 18) C.URRY, J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 409 (1964)
- 19) W.H.ATWELL und D.R.WYENBERG, J.Organometal.Chem. 5, 594 (1966)
- 20) R.L.WELLS und R.SCHAEFFER, J.Am.Chem.Soc. 88, 37 (1966)
- 21) A.G.MACDIARMID, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1534 (1963)
- 22) E.AMBERGER und R.HÖNIGSCHMID-GROSSICH, Chem.Ber. 99, 1673 (1966)
- 23) R.HÖNIGSCHMID-GROSSICH, Dissertation, Universität München, (1964)
- 24) L.PAULING, The Natur of Chemical Bonds, Uni.Press, New York (1948)
- 25) M.LESBRE und J.SATGE, Compt.rend. 247, 471 (1958)
- 26) M.LESBRE und R.BUISSON, Bull.soc.chim.Fr. 1204 (1957)
- 27) W.E.BECKER und S.E.COOK, J.Am.Chem.Soc. 82, 6264 (1960)
- 28) R.RÖMER, Dissertation, Universität München, (1965)

- (28a) E.AMBERGER und R.RÖMER, Z.anorg.allg.Chem, 345, 1
(1966)
- (29) A.H.COWLEY, H.H.SISLER und G.E.RYSCHKEWITSCH,
J.Am.Chem.Soc. 82, 5011 (1960)
- (30) D.SEYFERTH und H.P.KÖGLER, J.Inorg.Nucl.Chem. 15,
99 (1960)
- (31) F.HÖLLERER, Dissertation, Universität München, (1963)
- (32) R.SCHAEFFER, J.N.SHOOLERY und R.JONES, J.Am.Chem.Soc.
80, 2670 (1958)
- (33) T.P.ONAK, H.LANDESMANN. R.E.WILLIAMS und J.SHAPIRO,
J.Phys.Chem. 63, 1533 (1959)
- (34) R.GRIMES, F.E.WANG, R.LEWIN und W.N.LIPSCOMB,
Proc.Natl.Acad.Sci. U.S. 47, 996 (1961)
- (35) L.H.HALL und W.S.KOSKI, J.Am.Chem.Soc. 84, 4205 (1962)
- (36) K.S.PITZER, J.Am.Chem.Soc. 70, 2140 (1948)
- (37) COTTEREL, The Strength of the Chemical Bonds,
Butterworth London, 2.Auflage (1958)
- (38) S.R.GUNN und L.G.GREEN, J.Phys.Chem. 65, 779, 2173 (1961)
- (39) W.C.JOHNSON und A.PECHUKAS, J.Am.Chem.Soc. 59, 2068 (1937)
- (40) C.A.KRAUS, Chem.Rev. 8, 251 (1931)
- (41) S.N.GLARUM und C.A.KRAUS, J.Am.Chem.Soc. 72, 5398 (1950)
- (42) J.E.GRIFFITHS, M.ONYSZCHUK, Can.J.Chem. 39, 339 (1961)
- (43) G.K. TEAL und C.A.KRAUS, J.Am.Chem.Soc. 72, 4706 (1950)
- (44) W.STOEGER, Universität München, unveröffentlicht
- (45) M.I.HUGGINS, J.Am.Chem.Soc. 75, 4123 (1953)
- (46) W.JOLLY, J.E.DRAKE, R.RUDOLPH und T.WARTIK,
Inorg.Synth. 7, 36 (1963)
- (47) J.SATGE, Ann.Chim.(Paris) 13, 6, 519 (1961)
- (48) D.M.HARRIS, W.H.NEBERGALL und O.H.JOHNSON,
Inorg.Synth. 5, 70 (1957)
- (49) L.M.DENNIS und F.E.HANCE, Z.anorg.allgem.Chem.,
122, 272 (1922)
- (50) BRAUER, 3A, 661
- (51) K.A.KOTSCHESCHKOW, Ber. 66, 1661 (1933)
- (52) E.KRAUSE und A.v.GROSSE, " Die Chemie der Metallorga=
nischen Verbindungen " Dr.Martin Sändig OHG (1965)
- (53) J.K.RUFF, J.Am.Chem.Soc. 83, 1798 (1961)
- (54) J.K.RUFF, M.F.HAWTHORNE, J.Am.Chem.Soc. 82, 2141 (1960)
- (55) L.H.HALL, V.V.SUBBANNA und W.S.KOSKI, J.Am.Chem.Soc.
86, 3969 (1964)

- (56) L.V.Mc CARTY und P.A. Di GIORGIO, J.Am.Chem.Soc. 73,
3138 (1951)
- (57) H.C.BROWN, P.F.STEHLE und P.A.TIERMEY, J.Am.Chem.Soc.
80, 1552 (1958)
- (58) B.WIBB, J.Am.Chem.Soc. 69, 1229 (1947)
- (59) E.AMBERGER, Habilitationsschrift, Universität München
(1961)
- (60) H.KRIEGSMANN und S.PISCHTSCHAN, Z.anorg. u. allgem.
Chem. 308, 222 (1961)

L e b e n s l a u f

Ich, Ernst Mühlhofer, wurde am 13. September 1937 als Sohn des Vorarbeiters Ludwig Mühlhofer und seiner Ehefrau Emma, geb. Asanger, in Burghausen/Obb. geboren. Von 1945 bis 1949 besuchte ich die Volksschule in Landau/Isar und Burghausen/Obb. und nach einer Aufnahmeprüfung die Städtische Oberrealschule in Burghausen/Obb. Dort legte ich im Juli 1958 die Reifeprüfung ab. Vom Oktober 1958 bis September 1959 leistete ich meine Wehrpflicht bei der Bundeswehr ab.

Vom Wintersemester 1959 an studierte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München Chemie und legte dort am 30. Januar 1964 die Diplomhauptprüfung für Chemiker ab. Die Diplom- und Doktorarbeit begann ich anschließend am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Univ.-Doz. Dr. E. Amberger. Im November 1964 wurde mir die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle übertragen.

